Е.И. Школьников
А.З. Жук
Б.М. Булычев
М.Н. Ларичев
А.В. Илюхина
М.С. Власкин

# Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии

Al

НАУКА

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Е.И. Школьников
А.З. Жук
Б.М. Булычев
М.Н. Ларичев
А.В. Илюхина
М.С. Власкин

# Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии

*Под редакцией академика А.Е. ШЕЙНДЛИНА*



МОСКВА НАУКА 2012

УДК 620
ББК 31.35
Ш67

Рецензенты:

академик *В.В. Лунин*,
доктор технических наук *О.С. Попель*

**Школьников Е.И.** и др.

Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии / Е.И. Школьников, А.З. Жук, Б.М. Булычев и др.; под ред. А.Е. Шейндлина; Объединенный институт высоких температур РАН. – М.: Наука, 2012. – 173 с. – ISBN 978-5-02-037993-0.

В книге рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты энерготехнологического применения алюминия. Особое внимание сосредоточено на разработанных авторами методах активации низкотемпературного окисления алюминия водой. Описаны конкретные устройства для получения водорода и источники тока на их основе.

Существенная часть посвящена созданным на основе гидротермального окисления алюминия прототипам алюмо-водородных энерготехнологических установок для производства электрической и тепловой энергии в диапазоне от десятков до сотен кВт, водорода и высоколиквидного оксигидроксида алюминия.

Книга рекомендована для научных работников, студентов, аспирантов и всех интересующихся современными достижениями в области альтернативной энергетики.

ISBN 978-5-02-037993-0


# Предисловие

Несмотря на внедряемые практически повсеместно меры по энергосбережению, потребление энергии человечеством продолжает расти. Традиционные технологии ее получения, вкупе с ростом цен на сырье и ухудшением экологической обстановки при их использовании, начинают уступать место новым, более экологичным решениям. Так, в 2011 году в Германии уже удалось добиться того, что 4% всей потребляемой электрической энергии вырабатывалось фотоэлектрическими станциями, 8% – ветрогенераторами, 6% – энергоустановками, использующими биогаз в качестве исходного топлива. Принято решение о постепенном выводе из,эксплуатации всех АЭС.

Географические и социально-экономические условия России сильно отличаются от немецких, но, тем не менее, согласно распоряжению Правительства РФ, к 2020 году 4,5% энергобаланса страны должно покрываться за счет возобновляемых источников энергии. Несмотря на значительные запасы углеводородных топлив и развитую сетевую энергетическую инфраструктуру, распределение их по стране неравномерно и не всегда коррелирует с плотностью населения. Кроме того, дает о себе знать моральное и физическое устаревание этой инфраструктуры, созданной во второй половине XX века.

Отдельно необходимо отметить проблемы больших городов, связанные с загрязнением их выбросами автотранспорта, парк которого неуклонно увеличивается, и трудностями создания новых передающих и генерирующих мощностей. Возобновляемые энергоресурсы на территории РФ также распределены весьма неравномерно. Большая часть их потенциала приходится на регионы с малой плотностью населения. Поэтому при развитии как альтернативной, так и традиционной генерации необходимо задумываться о способах передачи выработанной энергии конечному потребителю.

С этой целью коллективом авторов достаточно подробно рассмотрены научные аспекты использования алюминия в качестве

промежуточного энергоносителя. Алюминий широко распространен на Земле, технологии его добычи и переработки, в том числе и вторичной, достаточно хорошо изучены, освоены и постоянно совершенствуются. Среди других достоинств алюминия следует отметить его высокую удельную энергоемкость и безопасность транспортировки и хранения.

В книге сформулированы пути решения задач по практической реализации стационарных и портативных энергоустановок, использующих алюминий в качестве "топлива". Термин "топливо" употреблен достаточно условно, поскольку алюминий является энергоаккумулирующим веществом, получаемым при затрате энергии. В ходе окисления водой он претерпевает химические изменения, сопровождающиеся выделением тепловой и электрической энергии, а также водорода. Это позволяет рассматривать предлагаемые технологии также в качестве способа получения тепловой энергии и в схемах водородной энергетики, получившей широкое развитие в последние годы. С целью удешевления используемых алюмоэнергетических технологий рассмотрены аспекты возврата оксидов и гидроксидов алюминия на переработку, а также возможности их применения в других отраслях промышленности.

Важно отметить, что все предложенные решения представляют собой не изложенные на бумаге гипотезы, а воплощенные в "железе" образцы, процесс создания которых завершался их испытаниями, что несколько необычно для настоящего времени, когда многие, даже перспективные идеи, длительное время оставались на бумаге в виде чертежей. Почти все предложенные решения защищены патентами, что свидетельствует о значительной доле новизны разрабатываемых технологий. И разработка, и изготовление, и испытания образцов устройств не были бы возможны без широкой кооперации целого ряда организаций и предприятий, включая ОИВТ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭПХФ РАН, МАИ и многие другие, и без использования творческого и интеллектуального потенциала их сотрудников, как уже сложившихся специалистов, так и молодежи.

Выполненные работы свидетельствуют о том, что, несмотря на все трудности последних лет, российская наука в состоянии ставить и решать достаточно масштабные задачи. Книга, безусловно, представляет интерес как для энергетиков, так и для тех, чья профессиональная деятельность связана с добычей, получением и переработкой алюминия, использованием оксидов и гидроксидов алюминия в промышленности, а также для всех, кому небезразличны новые идеи и дальнейшие пути развития отечественной и мировой энергетики.

*Академик В.Е. Фортов*

# Введение

Растущая энерговооруженность разного рода экономической деятельности и простого домохозяйства объективно ведет к росту электропотребления. На территориях, не охваченных централизованным энергообеспечением, альтернативой строительству протяженных, маломощных, а, следовательно, очень дорогих в строительстве и эксплуатации дополнительных электросетей, становится создание локальных систем производства электрической и тепловой энергии. Проблемы освоения и развития отдаленных и труднодоступных регионов страны также решаются, прежде всего, развитием их энерготехнологической базы. Кроме того, сегодня определяющими требованиями к энергоснабжению со стороны потребителя становятся снижение зависимости энергоснабжения от режимов работы сети, повышение его надежности и экономичности. Оптимальное решение проблем – создание распределенной электроэнергетической инфраструктуры, использующей новые технологии для производства и распределения тепла и электроэнергии.

В настоящее время основным источником энергоснабжения в условиях распределенной энергетики являются дизельные и газотурбинные электростанции (число которых насчитывает десятки тысяч единиц) и котельные, работающие на привозном жидком (углеводородном) или твердом топливе. Постоянный рост цен на органические виды топлива, наряду с проблемами их доставки, хранения и использования, а также экологические проблемы, связанные с их использованием, побуждают к поиску альтернативных видов энергоносителей вместо традиционных топлив. Их использование может существенно повысить надежность и бесперебойность энергоснабжения и минимизировать затраты на транспортировку и распределение энергии.

Еще один аргумент в пользу нетрадиционных видов энергоносителей – это широкое развитие возобновляемых источников

энергии (ВИЭ). Для России важным является тот факт, что в ряде густонаселенных районов параметры ВИЭ, в частности, интенсивность и продолжительность солнечного излучения, скорость ветра, высота приливных волн, не в полной мере отвечают требованиям их экономически эффективного использования. И, напротив, в районах, в которых возобновляемые источники обладают большим энергетическим потенциалом, отсутствуют значимые потребители генерируемой энергии. Тем самым в России потребуется разработка схем доставки энергии из регионов, где ее производство с использованием ВИЭ является наиболее эффективным, в густонаселенные энергопотребляющие регионы страны. Перспективным (альтернативным ЛЭП большой протяженности) решением является аккумулирование вырабатываемой возобновляемыми источниками энергии промежуточными энергоносителями, транспортировка этих энергоносителей потребителям энергии, извлечение и использование аккумулированной промежуточными энергоносителями энергии.

Таким образом, хотя удельные экономические показатели энергоисточников малой энергетики, особенно нетрадиционных, в настоящее время значительно уступают аналогичным показателям традиционной энергетики, активное продвижение малой и микроэнергетики в проблемные регионы и отрасли экономики, так же как для специального и общегражданского применения, не имеет альтернативы. Это побуждает к поиску новых путей решения задачи путем максимального повышения эффективности, экономичности, надежности (включая "бесперебойность") энергоснабжения, снижения капитальных и эксплуатационных затрат и т.п.

Материал, представленный в настоящей книге, демонстрирует эффективность алюминия как нетрадиционного энергоносителя в широком диапазоне мощностей источников энергии. Алюминий – один из самых энергоемких химических элементов. В настоящее время известно и довольно глубоко проработано использование процесса электрохимического окисления алюминия для получения электроэнергии. Кроме того, известна идея использования алюминия вместо цинка в гальванических элементах. Третий, альтернативный ("алюмоводородный") способ использования энергии алюминия, рассматриваемый в данной работе, состоит из двух стадий. Первая – восстанавливать водород из воды при помощи алюминия. Вторая – окислять полученный водород в водородно-воздушных топливных элементах с получением электрической энергии. По совокупности факторов, именно этот способ представляется наиболее перспективным в первую очередь для портативных источников тока.



В зависимости от условий протекания процесса окисления алюминия водой могут реализовываться три различных пути реакции, отличающиеся составом твердых продуктов и тепловым эффектом, который находится в интервале 15–16,2 МДж/кг (Al). Относительное количество выделяющегося газообразного водорода одинаково для всех трех путей. Оно составляет более 11% массы окисляющегося Al, что является очень хорошим показателем по сравнению с другими твердыми веществами — реагентами и адсорбентами, предложенными в настоящее время для производства и хранения водорода.

При окислении алюминия образуются твердые продукты (оксиды алюминия), масса которых вдвое превышает его исходную массу. В этой связи при использовании алюминия как энергоносителя и в том числе для производства водорода возникают вопросы о рациональном использовании и твердых продуктов окисления. Наиболее естественным является использование гидроксидов алюминия в качестве сырья для воспроизводства металла. Однако реализация способов управления структурой образующихся оксидов с целью придания им заданных свойств открывает возможность их использования для удовлетворения нужд разных отраслей промышленности.

Основная причина отсутствия практического интереса к производству энергии на базе "алюмоводородных технологий" – это, в первую очередь, отсутствие всесторонне обоснованной концепции высокоэффективного использования алюминия в качестве универсального энергоносителя с демонстрацией устойчивой работы энергоустановок на заданном уровне мощности в течение длительного времени. Эту задачу в какой-то степени пытается решить данная работа. Важным при этом является то обстоятельство, что развитие автономных энергетических систем малой мощности, использующих алюминий в качестве топлива, повлечет за собой значительное увеличение загрузки целого ряда наукоемких производств федерального уровня: машиностроение, энергомашиностроение, электротехника, приборостроение и др.

Последний тезис относится и к портативным источникам энергии. Прогресс в области портативных электронных устройств ограничивается возможностями источников тока. Представляется, что "алюмоводородные" технологии имеют здесь очень хорошие перспективы. Придание сотовым телефонам, планшетным, карманным и переносным компьютерам новых функций и новых возможностей их пользователям обычно влечет за собой и рост энергопотребления. Удобство пользования мобильными устройствами существенно зависит от энергоемкости аккумуляторных батарей. Характерное время работы без подзарядки современ-

ного смартфона – 1–2 дня, ноутбука – 4–8 часов. Однако в современном мире, где информация, время ее получения и обработки ценятся все дороже, становятся востребованными источники питания для поддержания непрерывной и автономной работы устройства в течение 8–9 часов и более. К тому же производители электронных устройств не могут увеличивать размер дисплея, так как это ведет к существенному увеличению энергопотребления и уменьшению времени автономной работы. Развитие литий-ионных и других распространенных типов батарей подошло близко к теоретическому пределу энергоемкости, а цена литий-ионных батарей довольна высока. В связи с этим активно прорабатываются энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) различных типов, в том числе и в качестве источников питания для портативной электроники. Предполагается, что уже в ближайшем будущем источники питания на основе ТЭ смогут обеспечить в 2–3 раза большую длительность автономной работы телефонов и компьютеров, чем современные аккумуляторные батареи.

Одна из основных проблем создания компактных портативных систем на основе топливных элементов – снабжение системы топливом. Существуют различные схемы: питание ТЭ метанолом (Smart Fuel Cells, Toshiba, MTI Micro), водородом из интерметаллидных или металлогидридных накопителей (Angstrom Power, Voller Energy), водородом, полученным реформингом метанола (Ultracell, Casio). Развивается направление получения водорода гидролизом легких металлов, таких как алюминий и магний (Maxell, Altek, AlGaCompany, DoCoMo, ECOtality), или водородсодержащих соединений – гидридов алюминия и магния, боргидрида натрия (Protonex, Millenium Cell, Yadoo Power Systems). Разрабатываются также системы, использующие прямое окисление этанола или боргидрида натрия (QinetiQ, Medis Technologies).

Каждая из схем имеет свои преимущества и недостатки. Интерметаллиды и металлогидриды обеспечивают относительно безопасное хранение водорода в связанном состоянии, однако их массогабаритные характеристики (массовая сорбционная емкость по водороду 1–3%), ресурс, стоимость и зависимость десорбционных характеристик от внешних условий наравне с требуемой инфраструктурой перезарядки заставляют искать альтернативу. Топливные элементы с прямым окислением метанола являются самыми разработанными на сегодняшний день портативными системами, однако токсичность метанола существенно затрудняет его использование. Реформинг метанола (и этанола) требует наличия в системе мощного периферийного устройства и специальных схем теплообмена. Часть вырабатываемой мощности пойдет



на разогрев топливного процессора, что в некотором диапазоне мощностей (0,1–5 Вт) неприемлемо.

Развитие ТЭ с прямым окислением этанола и боргидрида натрия сдерживается отсутствием эффективных электрокатализаторов. Кроме того, в отличие от доступного этанола и относительно дешевого, но ядовитого метанола, боргидрид натрия является достаточно дорогим и обычно используется в системах для специального применения. Таким образом, по комплексу причин алюминий в качестве источника водорода представляется наиболее перспективным вследствие своей безопасности, нетоксичности и относительно малой стоимости.

Серьезным шагом в решении вопроса широкого внедрения алюминиевого топлива в энергетику на уровне нескольких кВт и более должен стать способ гидротермального окисления алюминия (ГТОА) – способ получения водорода при взаимодействии с водой (водяным паром) выпускаемого промышленностью дисперсного алюминия. Такая система позволяет получать из одного килограмма технически чистого алюминия около 1,2 нм$^3$ чистого водорода высокого давления при практическом отсутствии затрат на его компримирование. Продуктом реакции, кроме водорода, являются оксиды и гидроксиды алюминия, потенциально представляющие собой ценное сырье для различных отраслей промышленности, а также выделяемая при протекании реакции тепловая энергия.

Вообще говоря, под гидротермальными технологиями понимают довольно широкий спектр различных технологических процессов. В общем смысле, гидротермальным принято называть любой процесс, протекающий в водном растворе или водяном паре при температуре выше 100 °С. Типичным примером гидротермального процесса является процесс Байера. Основная задача, решаемая с помощью гидротермальных технологий, – производство материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, такими как удельная поверхность, структура пор, химический и фазовый состав, распределение частиц по размерам и др. Современные технологии гидротермального синтеза работают в области околокритических и сверхкритических параметров воды. Несмотря на то что физические свойства воды в этой области известны, ее роль в химических реакциях, а также механизмы взаимодействий в гидротермальных условиях остаются недостаточно изученными. Как правило, гидротермальные технологии используют воду в качестве растворителя или реакционной среды, реже – в качестве непосредственного реагента. ГТОА относится к той части гидротермальных технологий, в которых вода выступает в качестве расходуемого реагента.

Помимо очевидного интереса к способу ГТОА как основы технологии производства различного рода продуктов на основе оксидов и гидроксидов алюминия, данный способ стал чаще рассматриваться перспективным для целей энергетики. Одним из основных преимуществ ГТОА в этой области является возможность использования в качестве исходных реагентов микронных порошков алюминия и воды без каких-либо примесей или активационных добавок. Кроме того, высокий температурный потенциал продуктов реакции, в частности пароводородной смеси, создает благоприятные условия эффективному преобразованию химической энергии алюминия в полезные виды энергии. Сегодня с целью создания энергетических установок на основе ГТОА решаются такие описанные в работе актуальные задачи, как разработка реактора ГТОА, отработка технологических аспектов его работы, а также разработка научно обоснованных технологий утилизации тепла продуктов реакции с целью производства полезных видов энергии, водорода и твердых продуктов.

Инициатива постановки и общее руководство проведения работ, материалы которых отражены в книге, а также само понятие “алюмоводородная энергетика” принадлежат академику Александру Ефимовичу Шейндлину – одному из наиболее авторитетных мировых специалистов-энергетиков, основателю ОИВТ РАН, согласившемуся взять на себя обязанности редактора данного издания, за что авторы выражают ему глубокую признательность.

В настоящую книгу вошли материалы, подготовленные большим коллективом специалистов из ОИВТ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭПХФ РАН и МНИИМЭ. Особую благодарность авторы выражают Ольге Олеговне Ларичевой, Наталье Сергеевне Шайтуре, Алексею Борисовичу Тарасенко, Алексею Сергеевичу Илюхину, Игорю Витальевичу Янилкину, Алексею Викторовичу Лисицыну, Александру Валентиновичу Бершу, которые внесли свой вклад не только в получение экспериментальных результатов, но и приняли активное участие в подготовке отдельных разделов книги.

*Работа выполнена при финансовой поддержке:*

государственных контрактов в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы”:

№ 02.516.11.6115 “Разработка технологий источников энергии мощностью до 1 кВт, включающих топливные элементы и генераторы водорода на основе реакций окисления в присутствии воды” 2007–2008 гг.;



№ 02.526.12.6010 “Разработка и создание экологически чистых когенерационных энергоустановок для производства водорода и энергообеспечения автономных потребителей” 2008–2010 гг.;

№ 16.526.12.6002 “Разработка экологически чистой транспортной комбинированной энергоустановки с высокой удельной энергоемкостью на основе воздушно-алюминиевого электрохимического генератора” 2011–2013 гг.;

программ фундаментальных исследований Президиума РАН:

№ 7 “Фундаментальные проблемы энергетики” 2006–2008 гг.;

№ 13 “Фундаментальные проблемы энергетических технологий будущего” 2009 г.;

№ 1 “Фундаментальные основы развития энергетических систем и технологий, включая ВТСП” 2010–2011 гг.;

грантов РФФИ:

05-08-17928-а “Активация реакции металлического алюминия с жидкой водой в целях создания источников газообразного водорода для портативных топливных элементов” 2005–2008 гг.;

08-08-12206-офи “Разработка лабораторного макета генератора водорода высокой чистоты, использующего активированную ультразвуковым полем реакцию металлического алюминия с жидкой водой” 2008–2009 гг.;

10-08-00777-а “Разработка комбинированной системы питания водородно-воздушных топливных элементов на основе алюмоводных генераторов и металлогидридных накопителей водорода” 2010–2011 гг.;

11-08-00648-а “Разработка химических и электрохимических генераторов водорода для питания портативных топливных элементов” 2011–2013 гг.;

грантов Президента Российской Федерации:

для поддержки молодых кандидатов МК-2382.2011.8 “Разработка портативных источников тока для массового применения мощностью до 100 Вт на основе химических генераторов водорода и водородно-воздушных топливных элементов” 2011–2012 гг. (руководитель – Илюхина А.В.);

для поддержки ведущих научных школ НШ-2886.2008.8 “Разработка новых технологий производства и использования водорода для альтернативной энергетики и гидрооблагораживания моторных топлив” 2008–2009 гг. (руководитель – Шейндлин А.Е.);

для поддержки ведущих научных школ НШ-3717.2010.8 “Исследование и разработка альтернативных источников энергии и энергоносителей неорганического происхожде-

ния для повышения энергетической и экологической эффективности стационарной, автономной и транспортной энергетики” 2010–2011 гг. (руководитель – Шейндлин А.Е.);

гранта Некоммерческого партнерства по развитию международных исследований и проектов в области энергетики “Глобальная энергия”: МГ-2010/04/1 “Схемы перспективных теплосиловых установок алюмоводородной энергетики” 2011–2012 гг. (руководитель – Власкин М.С.).

Разработки в этом направлении, нашедшие отражение в книге, были удостоены премии Правительства РФ в области науки и техники за 2011 год.

# 1

# Активация процесса окисления алюминия водой

Реализация быстрого, полного, управляемого процесса окисления водой металлического алюминия, обеспечивающего в течение необходимого времени заданную скорость образования водорода, требует понимания особенностей реакции окисления алюминия, в частности:

1. Поскольку реакция окисления Al является гетерогенной, то скорость образования водорода пропорциональна величине площади активной удельной поверхности окисляемого алюминия. Это означает, что для получения необходимых скоростей образования водорода следует использовать дисперсный алюминий или осуществлять диспергирование алюминия в процессе его окисления. Отметим, что наибольшие скорости образования водорода наблюдаются при окислении водой субмикронных и наноразмерных порошков алюминия.

2. Поскольку поверхность металла, предварительно контактировавшая с воздухом, покрыта тонким (2–4 нм) пассивирующим слоем оксидов, предохраняющим ее от дальнейшего окисления, то для начала процесса окисления необходимо обеспечить нарушение сплошности этого пассивирующего покрытия (ПП), т.е. обеспечить контакт молекул окислителя (воды) с молекулами металла.

3. Поскольку продуктами окисления являются нерастворимые соединения, то необходимо не допустить образования на реагирующей поверхности сплошного слоя продуктов окисления, препятствующего транспорту воды к поверхности металла (не допустить уменьшения величины площади активной удельной поверхности окисляемого алюминия).

Таким образом, для получения заданного стабильного значения скорости образования водорода необходимы специальные усилия, позволяющие управлять целой совокупностью параметров, контролирующих протекание процесса окисления (текущее значение

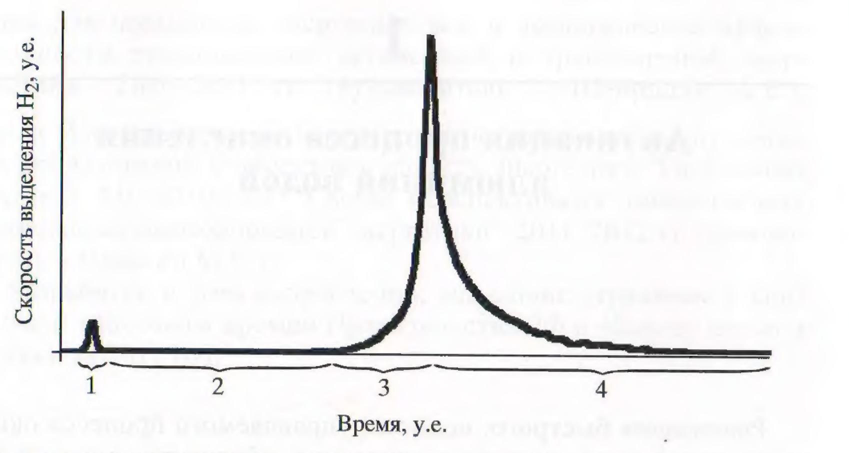



**Рис. 1.** Типичная зависимость скорости газовыделения от времени, наблюдаемая при стартовых температурах процесса, близких к комнатным, при окислении дисперсного алюминия водой: 1 – начальное окисление; 2 – стадия индукции; 3 – стадия интенсивного окисления; 4 – стадия затухания окисления

удельной активной поверхности, количество окисляемого порошка, температура процесса, кислотность реакционной среды).

Процесс окисления, стартующий при близких к комнатной температурах, можно условно разложить на несколько последовательных, накладывающихся друг на друга стадий [1], среди которых следует выделить (рис.1):

– стадию начального окисления – быстро затухающую реакцию, протекающую с небольшим выделением $H_2$, регистрируемую в течение первых минут контакта алюминиевого порошка с водой и в некоторых случаях приводящую к кратковременному повышению температуры (до нескольких градусов) смеси реагентов;

– стадию индукции (продолжительностью от нескольких минут до нескольких суток в зависимости от состояния поверхности и состава ПП частиц порошка, от стартовой температуры реакции), в процессе которой происходит деградация (гидролиз) ПП, способствующая нарушению сплошности ПП и увеличивающая его проницаемость для молекул воды. В конце периода индукции наблюдается повышение температуры реакционной смеси и выделение водорода, свидетельствующие о начале стадии интенсивного окисления металла;

– стадию интенсивного окисления – быстрое возрастание скорости выделения водорода и температуры реакционной смеси, приводящие, в частности, к интенсивному разрушению ПП;

– стадию затухания процесса окисления, обусловленную тем, что по мере протекания процесса окисления геометрическая по-



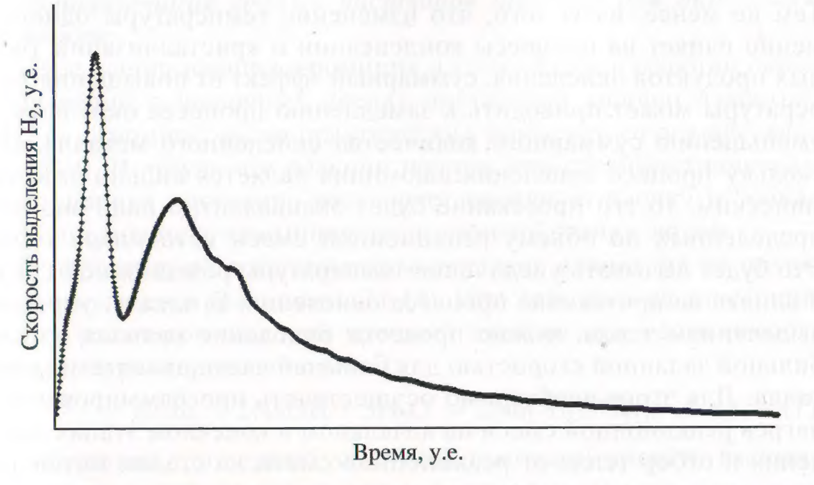



**Рис. 2.** "Двугорбая" зависимость скорости газовыделения от времени, наблюдаемая при некоторых температурных режимах, при окислении дисперсного алюминия водой

верхность не окисленного алюминия в системе сокращается. Кроме того, образовавшиеся нерастворимые продукты окисления затрудняют транспорт воды к зоне реакции. Благодаря совокупности этих факторов скорость окисления металла с некоторого момента начинает уменьшаться.

При некоторых параметрах проведения процесса кинетическая кривая скорости газовыделения может иметь не один, а два максимума (рис. 2), что свидетельствует о сложном, многостадийном характере протекания окисления алюминия.

Далее мы кратко остановимся на нескольких способах активации процесса окисления алюминия водой, наиболее полно описанных в литературе, а также рассмотрим результаты экспериментальных исследований, проведенных авторами в ОИВТ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНЭПХФ РАН, при изучении процесса окисления алюминия водой и способов его активации

## 1.1. Способы активации алюминия

***Термическая активация***

Скорость реакции взаимодействия металлического алюминия с водой зависит от температуры экспоненциально, и увеличение температуры реакционной среды приводит к ускорению реакции. Как будет показано ниже, увеличение температуры реакционной среды приводит к тому же к уменьшению периода индукции.

Тем не менее, из-за того, что изменение температуры одновременно влияет на процессы конденсации и кристаллизации твердых продуктов окисления, суммарный эффект от повышения температуры может приводить к замедлению процесса окисления и уменьшению суммарного количества окисленного металла. Поскольку процесс окисления алюминия является сильно экзотермическим, то его протекание будет эквивалентно наличию распределенных по объему реакционной смеси источников тепла. Это будет вызывать увеличение температуры реакционной среды и влиять на протекание процесса окисления. В идеале, управляя выделением тепла, можно провести окисление металла со стабильной заданной скоростью для большей части окисляемого металла. Для этого необходимо осуществлять программированный нагрев реакционной смеси на начальном и конечном этапах окисления и отбор тепла от реакционной смеси на стадии интенсивного окисления (возможности управления процессом окисления с помощью аккумуляции выделяющейся при окислении тепловой энергии посвящен п. 1.3.2).

***Гидротермальное окисление алюминия***

Метод гидротермального окисления алюминия осуществляется путем взаимодействия алюминия с водными средами при повышенных температурах и давлениях с одновременным получением оксидов/гидроксидов алюминия, водорода и тепла [2–4].

Один из способов гидротермального окисления алюминия [2] заключается в приготовлении суспензии мелкодисперсного алюминия с размером частиц не более 20 мкм (например, АСД-4) с водой в массовом соотношении $Al:H_2O$=1:4–1:16, которую непрерывно подают в реактор высокого давления. При этом суспензию распыляют в реакторе при температуре свыше 220 °С и давлении 20–40 атм. Данный способ позволяет получить гидроксид алюминия с содержанием основного вещества не менее 99,5% и водород, имеющий чистоту 99%.

Изменяя соотношение $Al:H_2O$ в суспензии, можно получать различные твердые продукты реакции: оксиды и гидроксиды [3]. Окисление алюминия водой при сверхкритических параметрах ($T$ = 374,2 °С, $P$ = 217,6 атм) позволяет реализовать реакцию с высокой скоростью [4]. Таким образом, химически пассивные даже в кипящей воде порошки алюминия энергично окисляются со 100%-ным превращением в соответствующий гидроксид и водород.

Необходимо отметить, что гидротермальное окисление алюминия для портативной микроэнергетики малопригодно вследствие использования высоких температур и давлений, а также применения сложного, габаритного и дорогостоящего оборудования.



***Использование водных растворов щелочей для окисления алюминия***

Идея использования алюминия и его сплавов в реакции окисления водой в щелочных средах достаточно хорошо известна, имеется огромное число практических примеров ее осуществления [5–9]. В результате реакции щелочь при стехиометрических соотношениях постоянно растворяет оксидную пленку и "обнажает" поверхность алюминия для взаимодействия с водой.

В первом приближении взаимодействие алюминия со щелочью описывается реакциями (1)–(4). При действии на алюминий водных растворов щелочей прочный слой оксида растворяется, образуя тетрагидроксоалюминат:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]. \quad (1)$$

Алюминий, лишенный защитной оксидной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород,

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2. \quad (2)$$

Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя гидроксоалюминат:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]. \quad (3)$$

Суммарная реакция растворения алюминия в водном растворе щелочи

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2. \quad (4)$$

Скорость выделения водорода в реакции возрастает с увеличением концентрации щелочи, с повышением температуры реакции, с уменьшением размера частиц алюминия или сплава. Однако, несмотря на практически полное прохождение реакции, скорость выделения водорода остается низкой даже для порошков – 100–280 мл/(г·мин) при концентрации щелочи 0,1–1$M$ при комнатной температуре. Высокое значение скорости реакции 3230 мл/(г·мин), достигнутое в [6], обусловлено проведением реакции при 75 °С с использованием 5$M$ раствора NaOH.

При оценке возможности применения данного метода в качестве базового для генерации водорода и его использования в мобильных энергоустановках следует иметь в виду, что:

– реакция протекает при стехиометрических соотношениях металл/щелочь, т.е. требует большого расхода дополнительного реагента;

– обращение с едкими щелочами обусловливает ряд дополнительных требований к аппаратуре и персоналу;

– в системе $NaOH–Al(OH)_3–H_2O$ в зависимости от концентрации щелочи и соотношения щелочь/алюминий и диссоциации алюмината натрия [10] возможно образование осадков, забивающих коммуникационные каналы, что устанавливает пределы диапазону концентраций исходных растворов щелочи;

– остается открытым вопрос утилизации продуктов реакции.

Несмотря на обилие практических предложений по применению данного метода, в открытой литературе нами не найдено работ, посвященных изучению кинетики этого процесса, оптимизации условий проведения реакции, исследованию продуктов реакции, т.е. того, что называется фундаментальной составляющей технологической схемы.

### *Использование малых количеств CaO для активации процесса окисления*

Как уже отмечалось, использование горячих растворов щелочей для активации процесса окисления алюминия потенциально опасно для потребителя. Возможным альтернативным решением является использование для активации этого процесса небольших добавок CaO [11]. Действительно, известно, что растворимость оксидов и гидроксидов алюминия существенно зависит от pH (рис. 3) [12]: она имеет минимум при pH, близких к нейтральному значению, и существенно возрастает при увеличении и уменьшении pH. С другой стороны, нами в [1] показано, что при контакте

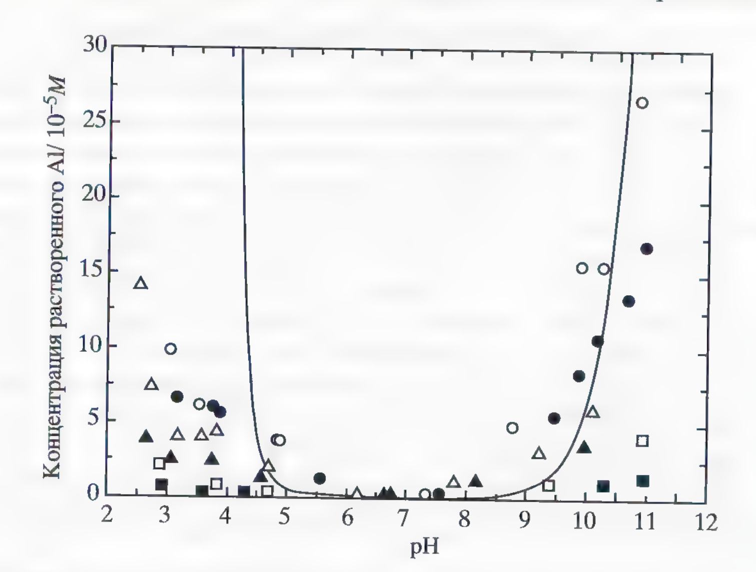



**Рис. 3.** Зависимость растворимости гидроксида алюминия от pH среды. Значками показаны экспериментальные данные, линией – расчетная кривая [12]



порошков алюминия с водой происходит рост pH среды, обусловленный гидролизом оксидного покрытия. Обычно стадия интенсивного окисления металла начинается при достижении реакционной средой стационарного уровня кислотности с pH ~ 9–9,5. Эти факты дают основание полагать, что проведение процесса окисления в щелочной среде с подобными значениями pH будет приводить к интенсификации процесса окисления.

Выбор CaO в качестве активатора определяется рядом существенных факторов:

отсутствие возможного влияния активатора на чистоту образующегося водорода и его соответствие требованиям эксплуатации топливных элементов;

не токсичность молекул активатора и молекул возможных соединений, образующихся с участием активатора;

чрезвычайно низкая растворимость активатора в воде и, соответственно, его малые относительные добавки в систему при окислении алюминия;

экологическая чистота процесса окисления, протекающего при участии активатора;

самоуничтожение активатора (реакция с атмосферным $CO_2$) в случае его попадания в окружающую среду.

Изучению протекания процесса в присутствии CaO посвящены подразд. 1.3 и 2.1.

### *Ультразвуковая активация*

Ультразвуковая (УЗ) активация, являющаяся методом физической активации процесса окисления металлического алюминия жидкой водой, впервые применена в ИНЭПХФ РАН. В проводившихся экспериментах УЗ обработка реакционной смеси производилась непосредственно во время окисления дисперсного алюминия [13–15]. Как известно [16], при воздействии ультразвука на жидкую среду в ней наблюдаются следующие эффекты:

1. Чередование процессов сжатия и растяжения реакционной среды.

2. Интенсификация массопереноса.

3. Нагрев обрабатываемой среды за счет поглощения механической энергии УЗ волн, обеспечивающий термическую активацию процесса окисления.

4. Кавитационное воздействие на облучаемую среду. Зародышами образования кавитационных пузырьков могут служить сами частички алюминия, неоднородности их поверхности, микропузырьки выделяющегося водорода, которые сами образуются на поверхности алюминиевых частиц.

5. Механическое разрушение твердых тел, их диспергирование.

6. Уплотнение поверхностного слоя частиц, слипание мелких частиц в агломераты.

7. Проникновение жидкости в капилляры.

8. Разрушение агломератов частиц, образовавшихся из-за их слипания.

Какие именно УЗ эффекты будут иметь определяющее действие на реакционную смесь, зависит от многих факторов, в том числе от конфигурации УЗ поля, его интенсивности, от соотношения твердых и жидких компонентов, их природы, размера частиц в реакционной смеси и т.п. В зависимости от условий протекания процесса окисления некоторые эффекты могут вообще отсутствовать. Протекание процесса окисления в условиях УЗ активации подробно описано в подразд. 1.3.

***Активация алюминия жидкими металлами или сплавами***

*Амальгамирование* – это один из наиболее ранних и известных способов активации алюминия. Имеется множество предложений по использованию данного метода [17–23]. Однако вследствие ядовитости ртути никакой технологической ценности процесс активации алюминия с использованием процесса амальгамирования не представляет. Тем не менее, работы в этом направлении ведутся и в настоящее время [22, 23]. Следует иметь в виду, что максимальная скорость выделения водорода, которую удалось достичь при окислении амальгамированного алюминия, не превышает 600 мл/(г · мин) при 90 °С [17]. Исследование данного метода активации может быть интересно только с точки зрения изучения механизмов окисления алюминия водой в различных условиях.

*Активация сплавами на основе галлия.* Известно, что добавление к алюминию таких металлов, как галлий, индий, олово и некоторых других, но прежде всего галлия, позволяет реализовать реакцию его окисления водой при обычных условиях с образованием водорода [24–36]. Наиболее подробно и тщательно в литературе описано взаимодействие между металлическим алюминием и жидким галлием [32–36]. Когда поверхность алюминия смачивается жидким галлием, последний “самотеком” проникает внутрь слитка по границам зерен. Рассчитанные скорости проникновения жидкого металла по границам зерен алюминия в литературе различаются весьма значительно: 0,001–12,3 мкм/с [34]; 2–25 мкм/с [35]; 8–14,2 мкм/с [33]. Коэффициент объемной диффузии галлия в некоторых алюминиевых сплавах варьируется от $1,5 \cdot 10^{-11}$ до $1,1 \cdot 10^{-10}$ см$^2$/с [26]. Активация алюминия галлиевыми смесями может осуществляться двумя способами: путем



сплавления активирующих компонентов и металла [25–29], либо прямым нанесением жидкометаллического сплава на поверхность слитка алюминия [33, 37]. К недостаткам этих методов активации, вытекающим из опубликованных данных, следует отнести:

невысокую скорость выделения водорода 100–300 мл/(г · мин) при комнатной температуре, особенно в начальные моменты реакции;

ухудшение реакционных свойств сплавов с течением времени;

высокое содержание активирующих компонентов (галлия и индия) и отсюда высокую стоимость получаемого материала.

***Механохимическая активация алюминия***

Известно, что под действием механических нагрузок происходит не только измельчение материала, но и изменение структурных и физико-химических свойств вещества [38, 39]. Вследствие высокой пластичности алюминия его чисто механическое диспергирование практически невозможно, поэтому при приготовлении активных порошков к алюминию добавляют углерод, кремний или бор [40, 41]. В работе [40] показано, что при механической обработке порошков алюминия “грубого помола” (например, пудра ПАП-2) совместно с графитом в энергонапряженных мельницах проявляется высокая химическая активность металла по отношению к воде или кислороду. Известны также работы, где осуществляется механическое сплавление в планетарной шаровой мельнице алюминия с металлами Ga-In-Sn-Zn [42] или висмутом [42], или системой Bi-гидрид [43], или системой Bi-соль (KCl, NaCl, LiCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$) [43]. В результате образуется активное вещество, энергично реагирующее с водой при комнатной температуре [43]. Максимальная скорость при этом может достигать значения 700 мл/(г·мин), но выход водорода составляет всего 77,3%.

Метод механохимической обработки позволяет устранить некоторые недостатки описанных выше методов активации алюминия, однако он имеет свои недостатки, к которым относятся:

– загрязнение водорода метаном при окислении водой продукта механохимической обработки Al с графитом;

– высокое содержание оксидов в исходном алюминии (до 22 мас.% [39, 42]), что сказывается на конечном объеме выделившегося водорода;

– невысокая скорость выделения водорода (~100–120 для системы Al-C и не более 800 мл/(г·мин) для системы Al-Bi-Zn) даже при повышенных температурах;

– токсичность висмута;

– резкое ухудшение реакционных свойств материала при хранении его на воздухе;

– необходимость длительного (2–5 ч) механического воздействия на металл в высокоэнергетических аппаратах (мельницах).

Учитывая преимущества и недостатки рассмотренных выше методов активации процесса окисления алюминия водой, в МГУ совместно с ОИВТ был разработан новый способ активации алюминия, заключающийся в последовательном применении метода галламирования и механохимической обработки в высокоэнергетических мельницах. Активированный таким образом алюминий реагировал с водой с высокой скоростью и полным выходом водорода (см. подразд. 1.2) уже при комнатной температуре.

## 1.2. Исследование реакционной способности алюминия, активированного сплавами

Разработанный нами способ активации алюминия [44] состоит из трех последовательных стадий: 1) приготовление галламы (сплав на основе галлия); 2) истирание алюминия совместно с галламой с образованием крупнокристаллического порошка алюминия; 3) измельчение порошка, полученного на предыдущей стадии, в планетарной мельнице с образованием мелкодисперсного порошка алюминия.

При обработке гранул алюминия жидкими галламами металл (Al) охрупчивается и при небольшом усилии легко растирается в порошок, состоящий из частиц иглообразной формы со средним размером 1×0,1×0,1 мм. Удельная поверхность полученных порошков составляет ~ 0,06 $м^2/г$ (рис. 4, *а*). Поверхность таких частиц неравномерно, но полностью покрыта жидким слоем галламы (рис. 4, *б–г*), что подтверждают и данные микроанализа.

О сохранении слоя галламы на поверхности алюминия как жидкой фазы свидетельствует также рентгенофазовый анализ частиц активированного алюминия, который показал наличие пиков, соответствующих только металлическому алюминию. Никаких других фаз в образце не обнаружено.

Дальнейшая механохимическая активация порошков с иглообразными частицами при обработке их в мельнице приводит к изменению формы и размеров частиц (рис. 5), на поверхности которых уже не фиксируется жидкий слой. При этом образуется мелкодисперсный порошок алюминия со средним размером частиц 100–200 мкм.

По данным микроанализа, поверхность мелкодисперсного алюминия содержит в малых количествах галлий, заметное количество индия (до 30 ат.%) и алюминий (превалирующий элемент). Согласно данным дифрактометрии, на дифрактограммах мелкодисперсного алюминия обнаруживаются только алюминий, индий и неизвестная рентгеноаморфная фаза. Эти данные

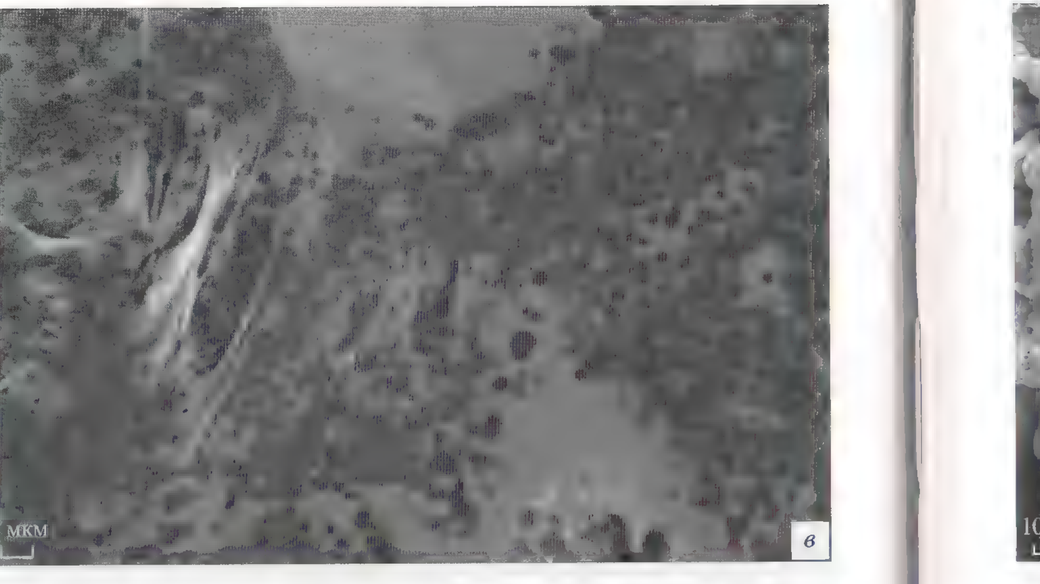








**Рис. 4.** Микрофотографии крупнокристаллического порошка алюминия, активированного Ga-In галламой, при разном увеличении: ×100 (*а*), ×1000 (*б*)



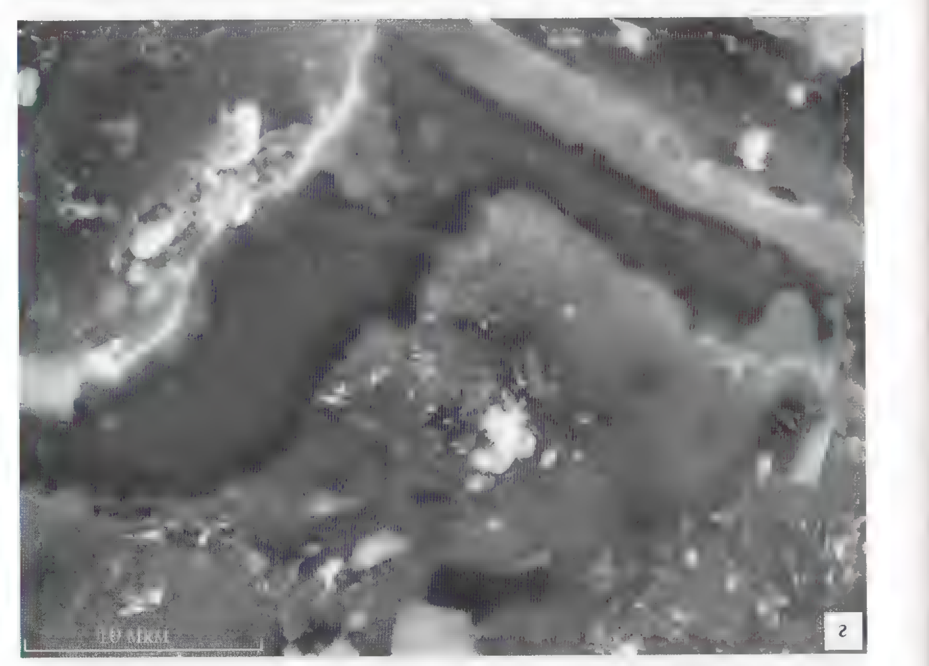
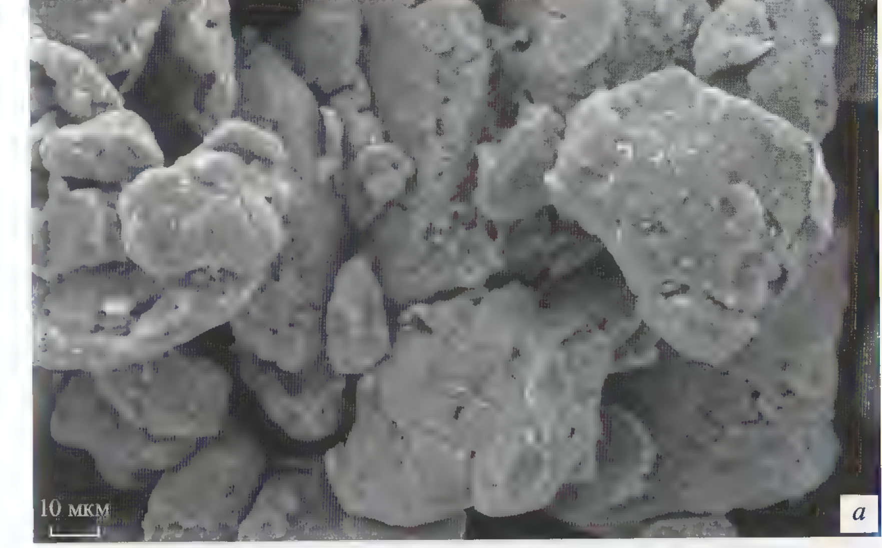




**Рис. 4.** Микрофотографии крупнокристаллического порошка алюминия, активированного Ga-In галламой, при разном увеличении: ×5000 (*в*), ×10 000 (*г*)





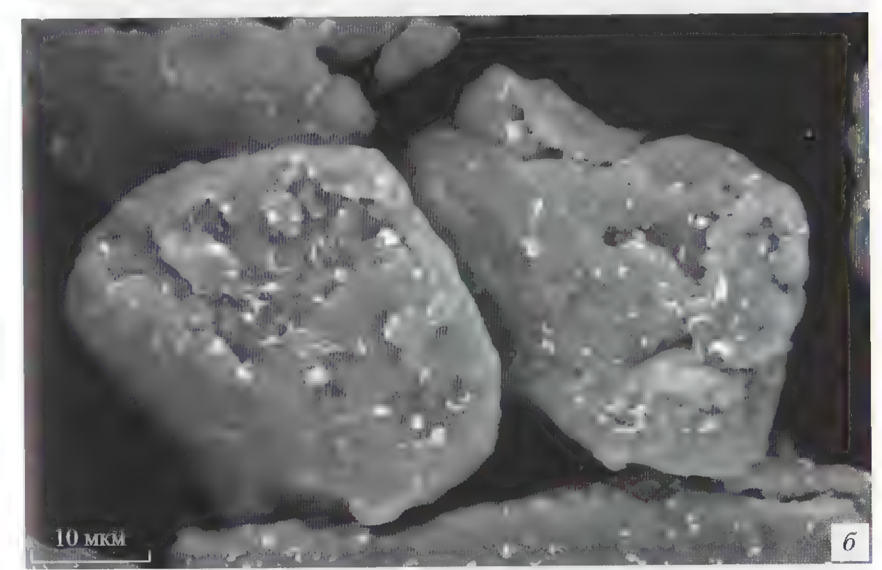




**Рис. 5.** Микрофотографии активированного мелкодисперсного алюминия при разном увеличении: ×2000 (*а*), ×5000 (*б*)



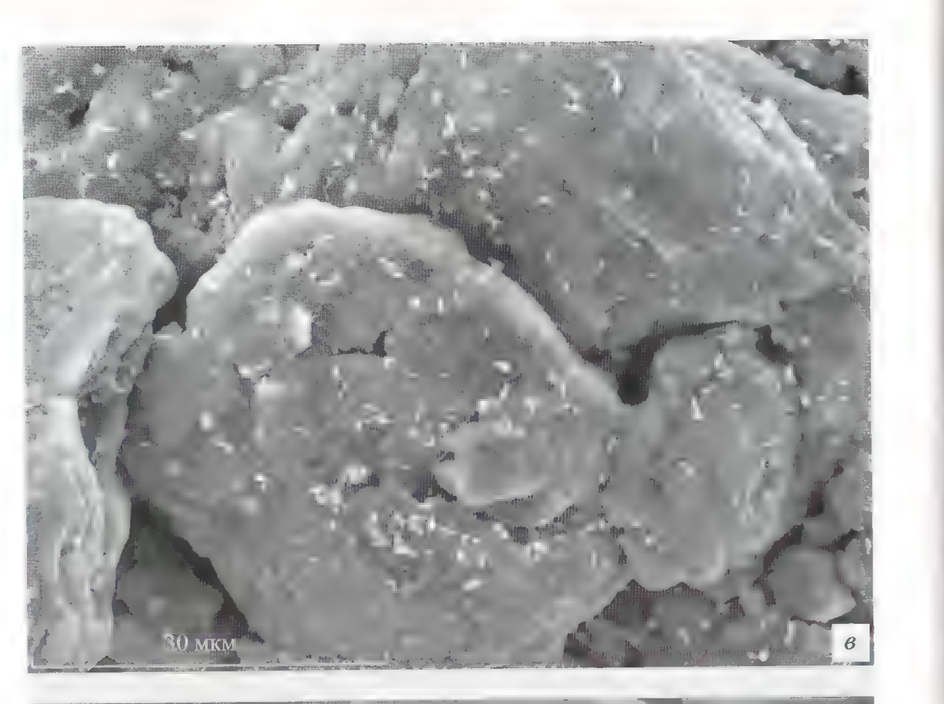






**Рис. 5.** Микрофотографии активированного мелкодисперсного алюминия при разном увеличении: ×25 000 (*в*), ×100 000 (*г*)



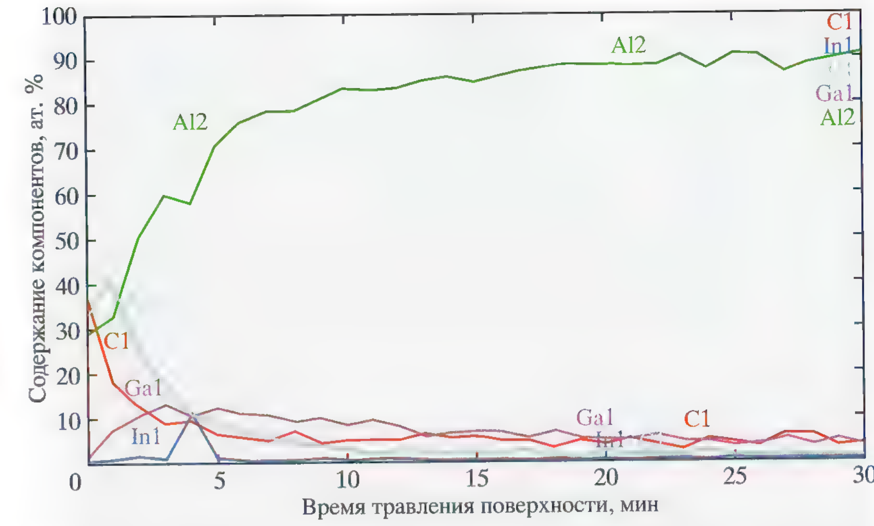



**Рис. 6.** Распределение элементов по глубине при травлении поверхности активированного алюминия

свидетельствуют о перераспределении компонентов галламы на поверхности образца при его обработке в мельнице и возможном проникновении галлия, обладающего высокой скоростью диффузии, не только по границам зерен, но и вглубь частиц алюминия. Видимо, с этим фактом связано отсутствие жидкой фазы на поверхности алюминия.

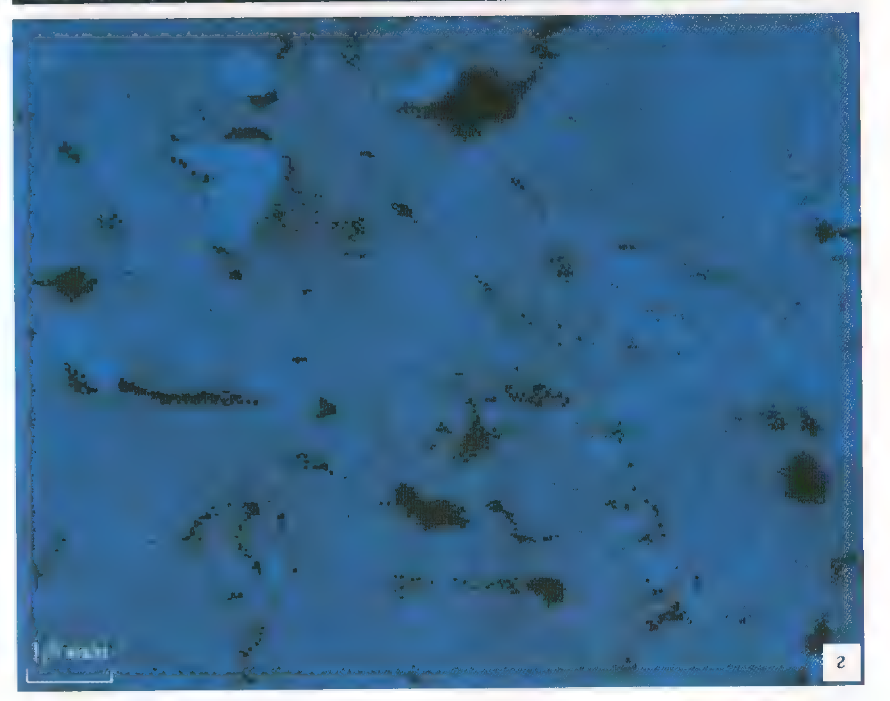
Для исследования распределения элементов активированного мелкодисперсного алюминия (галлий, индий, алюминий) по глубине образца применялся метод электронной Оже-спектроскопии, который заключался в травлении поверхности ионной пушкой (ионы аргона $Ar^+$). Содержание элементов в процессе травления представлено на рис. 6, из данных которого следует, что по глубине образца содержание алюминия увеличивается, а компонентов галламы (галлия и индия) снижается. Это свидетельствует о преимущественном нахождении компонентов галламы на поверхности активированного алюминия. Наличие кислорода и углерода, по-видимому, можно объяснить связыванием диоксида углерода, находящегося в атмосфере, и частичным окислением порошка алюминия на воздухе в процессе приготовления образца (прессование).

Карты распределения элементов по поверхности образца после травления (рис. 7) показывают, что алюминий присутствует практически везде; галлий в малых количествах распределяется на глубине ~150 нм достаточно равномерно по всей поверхности образца, в то время как индий скапливается в определенных местах, в основном по трещинам и впадинам. Таким образом, каче-

а

б

**Рис. 7.** Распределение алюминия (*б*), галлия (*в*) и индия (*г*) по поверхности активированного алюминия (*а*) после травления в течение 30 мин




г

**Рис. 7** (окончание)

Таблица 1

**Содержание активирующих компонентов на поверхности алюминия после травления ионами аргона**

| Компонент | Сразу после травления | Через 2 мин после травления | Через 10 мин после травления |
|---|---|---|---|
| Алюминий, ат.% | 94 | 67,5 | 55 |
| Галлий, ат.% | 5 | 18 | 14,5 |
| Индий, ат.% | 1 | 14,5 | 30,5 |

ственно эти результаты совпадают с выводом о преимущественной концентрации компонентов галламы на поверхности образца. Однако спустя 2 и 10 мин после травления (хранение образца в глубоком вакууме в камере спектрометра) содержание компонентов на поверхности образца изменяется (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что с течением времени на поверхности области травления содержание галлия и индия увеличивается, что свидетельствует о высокой подвижности компонентов галламы и их стремлении к некоему "усреднению" состава поверхностного слоя. Таким образом, на поверхности активированного алюминия всегда имеется трехкомпонентная "металлическая пленка", обладающая удивительными свойствами. Эта пленка, с одной стороны, прочно связана с алюминиевым массивом и, не обладая свойством жидкости, препятствует образованию плотной пленки оксида алюминия, а с другой – она достаточно "прозрачна" для такого реагента, как вода, в результате чего становится возможным реакция окисления алюминия.

### *1.2.1. Взаимодействие активированного алюминия с водой*

На скорость и полноту реакции окисления активированного алюминия водой в первую очередь влияют способы его активации (образование крупнокристаллического или мелкодисперсного активированного алюминия), состав и количество активирующего сплава (галламы), размер частиц алюминия, температура проведения процесса окисления.

*Влияние способа активации алюминия*

Как отмечалось выше, механическое истирание гранул металлического алюминия совместно с галламами приводит к образованию крупнокристаллического порошка (см. рис. 4). Полученные таким образом образцы металла, в отличие от "чистого" алюминия, легко реагируют с водой. На рис. 8 приведены кри-



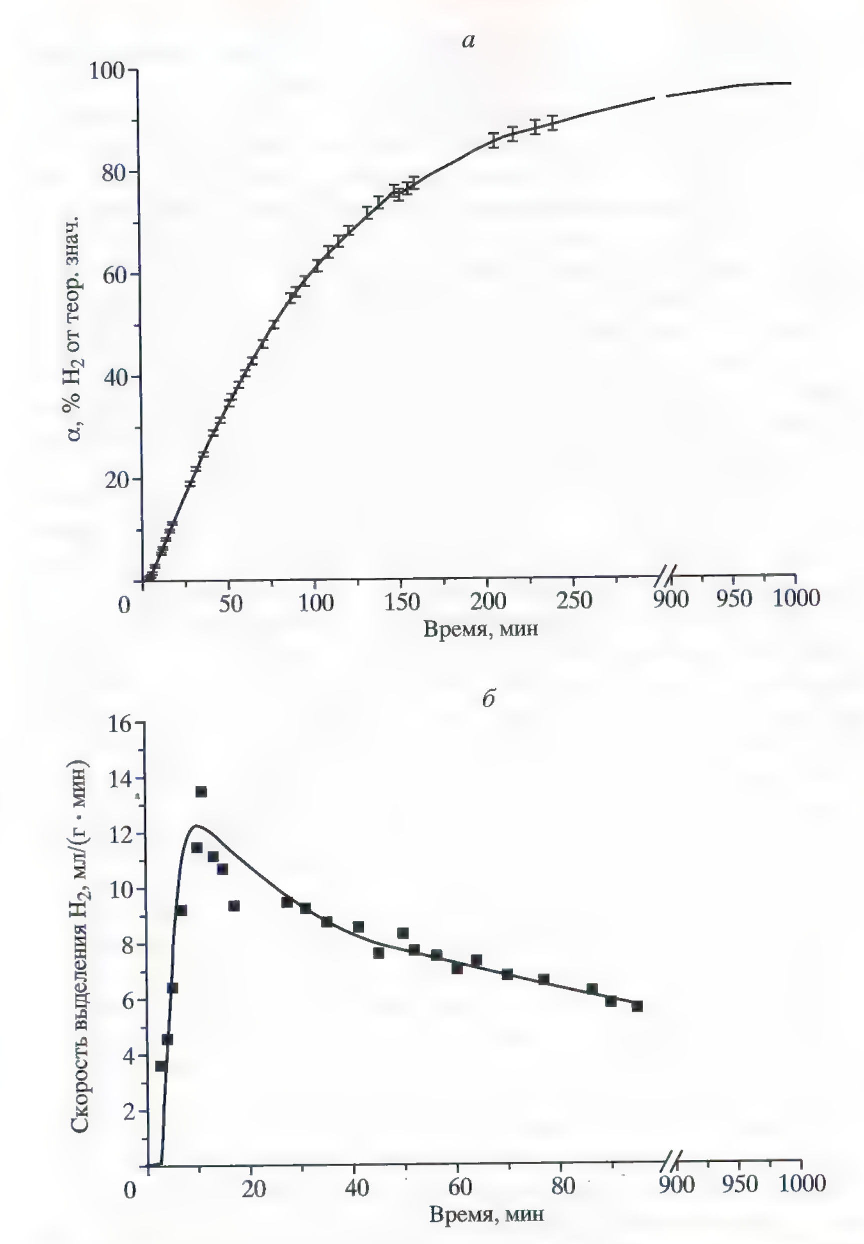



**Рис. 8.** Выход (*а*) и скорость (*б*) выделения водорода при взаимодействии с водой крупнокристаллического алюминия, активированного Ga-In (70:30) галламой, при комнатной температуре

вые выделения водорода при реакции с дистиллированной водой крупнокристаллического порошка алюминия.

Кривая выделения водорода на рис. 8, *а* имеет вид, характерный для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции. Реакция окисления крупнокристаллического алюминия водой характеризуется наличием четырех стадий [45, 46]: 1) индукционный период; 2) быстрая стадия, характеризующаяся достижением максимальной скорости выделения водорода; 3) основная стадия, при которой реакция постепенно замедляется, генерируя через 4–6 ч 80–90% водорода; 4) медленная стадия, характеризующаяся низкой скоростью выделения водорода и заканчивающаяся полным окислением алюминия. Значение максимальной скорости выделения водорода не очень высокое и в среднем составляет 12 мл/(г·мин) (рис. 8, *б*).

Реакция окисления активированного мелкодисперсного алюминия (рис. 9) протекает в три стадии [44]: 1) индукционный период; 2) быстрая стадия, заканчивающаяся выделением 70–90% водорода; 3) медленная стадия, протекающая с низкой скоростью.

Для мелкодисперсного алюминия, активированного при помощи высокоэнергетической мельницы, максимальная скорость реакции достигает значений 1200–1900 мл/(г·мин), что примерно на два порядка больше, чем для крупнокристаллических порошков. Такое резкое отличие не согласуется с величиной удельной поверхности, которая увеличивается всего в 2 раза. Данное увеличение скорости выделения водорода можно объяснить наличием большого количества дефектов на поверхности мелкодисперсных порошков алюминия. При контакте с водой такие частицы в течение секунд распадаются на более мелкие, что приводит к увеличению активированной поверхности алюминия, контактирующей с водой, и, соответственно, к резкому росту скорости реакции.

В процессе реакции pH раствора меняется незначительно (с 6,5 до 8,5) и дает слабощелочную среду, что обусловлено образованием малорастворимых в воде гидроксидов алюминия и их частичным растворением.

*Влияние количества активирующего сплава (галламы)*

Кривые зависимости полноты реакции и скорости выделения водорода при взаимодействии с водой мелкодисперсного алюминия от количества галламы приведены на рис. 10. Постепенное увеличение количества активирующего сплава от 1 до 7 мас.% ведет к увеличению скорости реакции. Дальнейшее повышение количества галламы (10 и 18 мас.%) практически не приводит к изменению максимальной скорости выделения водорода. В то же время индукционный период уменьшается с увеличением количества активирующего сплава.



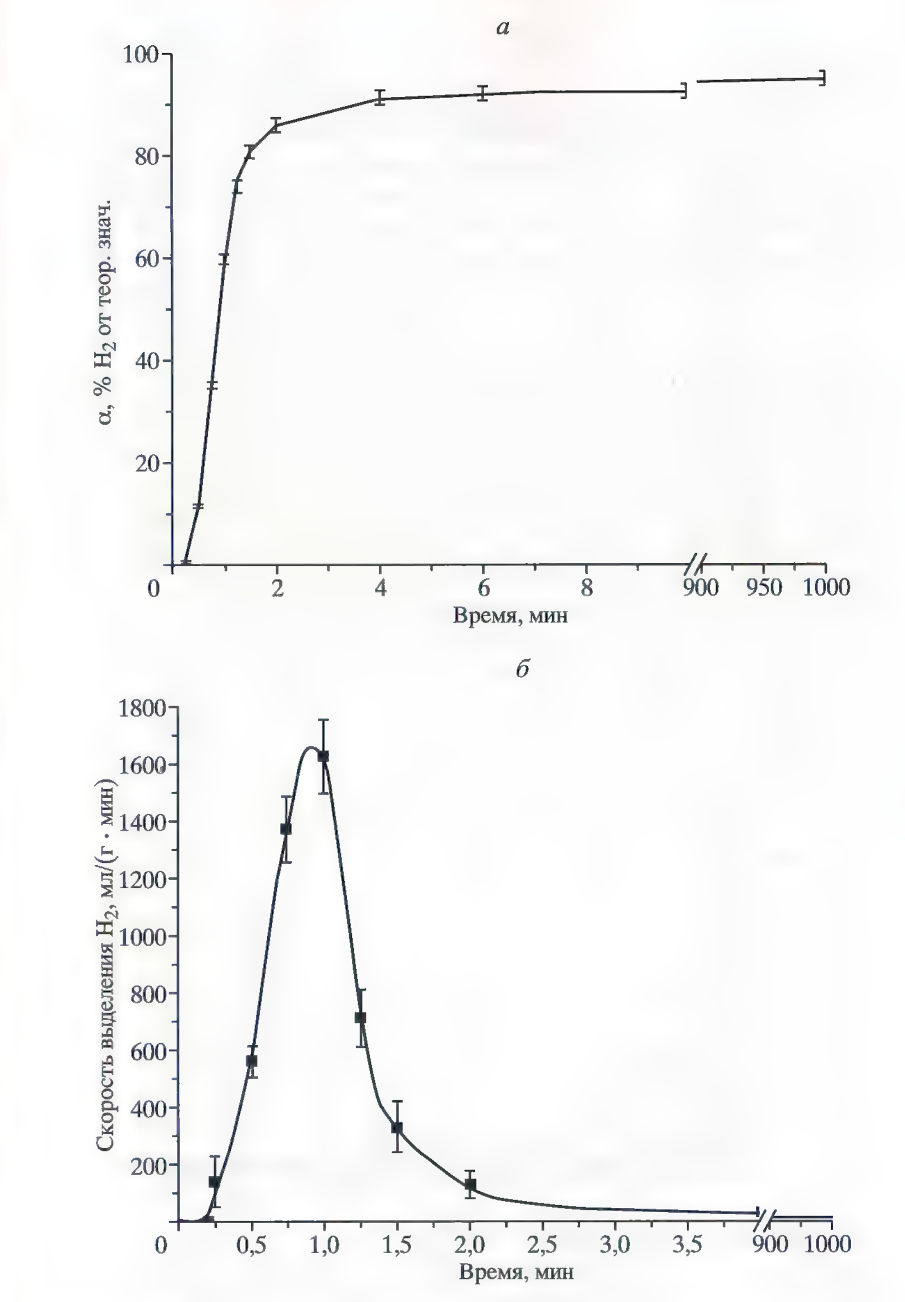
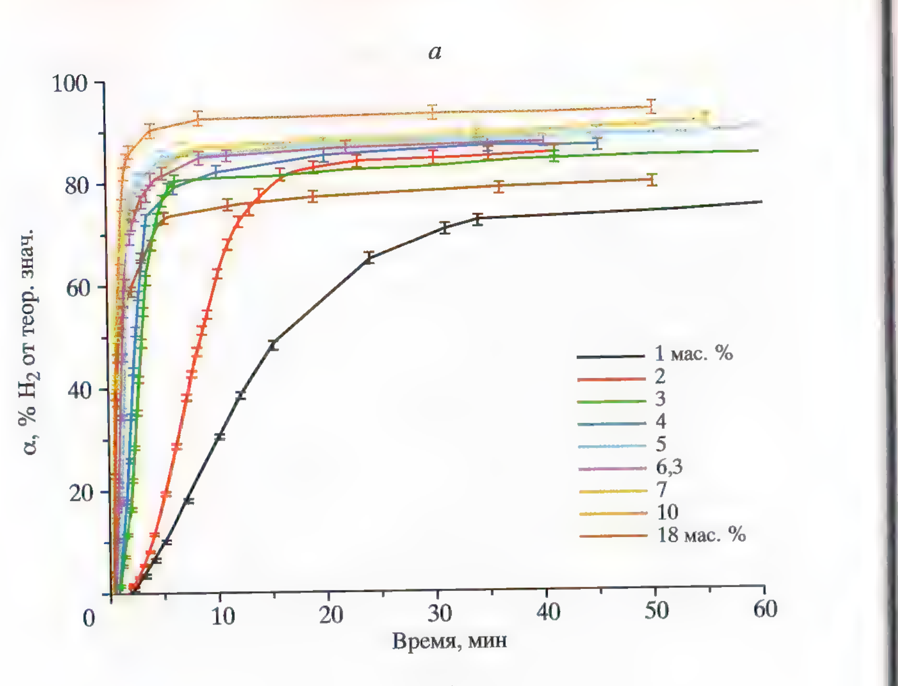



**Рис. 9.** Выход (*а*) и скорость (*б*) выделения водорода при взаимодействии с водой мелкодисперсного алюминия, активированного Ga-In галламой, при комнатной температуре



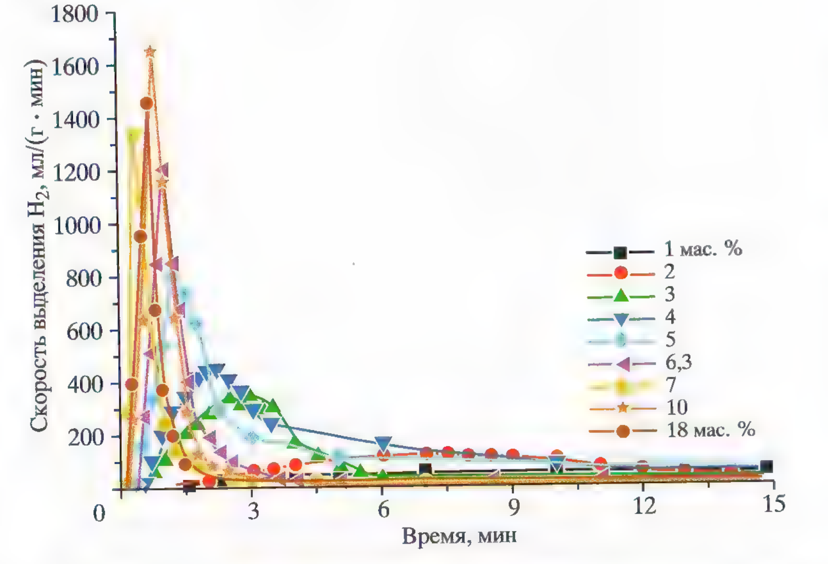




**Рис. 10.** Выход (*а*) и скорость (*б*) выделения водорода для мелкодисперсного активированного алюминия в зависимости от количества Ga-In галламы



Выход водорода для образцов алюминия с количеством активирующей добавки от 4 до 10 мас.% близок к теоретическому значению. Для порошков, активированных 1, 2, 3 и 18 мас.% галламы, доля выделившегося водорода составляет около 80%. Таким образом, для получения водорода с необходимой скоростью и высоким количественным выходом нет необходимости активировать алюминий большим количеством галламы. Напротив, увеличение ее количества выше оптимального значения приводит к заметному снижению выхода газа.

*Влияние состава галламы*

Влияние состава галламы на реакционную способность активированного алюминия показано на рис. 11. Добавление цинка в Ga-In сплав практически не влияет на скорость реакции активированного алюминия с водой, в то время как введение олова увеличивает скорость выделения водорода практически в 2 раза. Наибольшая скорость выделения водорода наблюдается у порошков алюминия, активированных трех- и четырехкомпонентными сплавами. При этом бóльшая часть водорода выделяется менее чем за минуту контакта с водой.

Такое увеличение реакционной способности алюминия, активированного жидкими сплавами, содержащими олово, можно

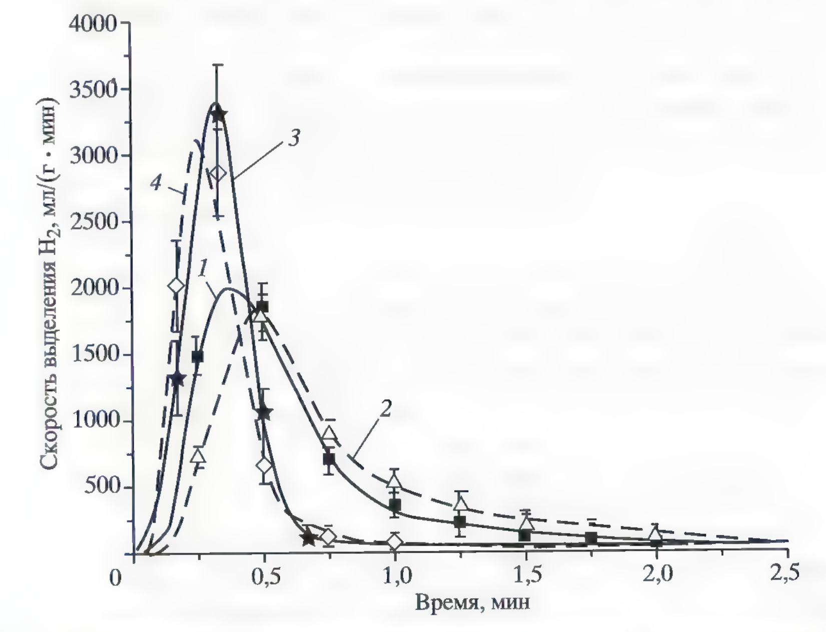



**Рис. 11.** Скорость выделения водорода при взаимодействии с водой мелкодисперсного алюминия, активированного галламой различного состава: *1* – Ga-In; *2* – Ga-In-Zn; *3* – Ga-In-Sn; *4* – Ga-In-Sn-Zn

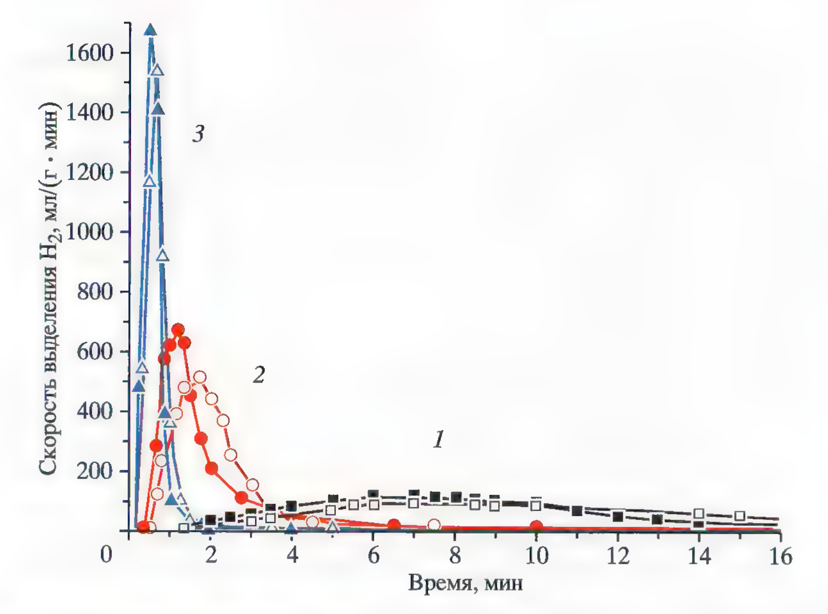



**Рис. 12.** Скорость выделения водорода при взаимодействии с водой активированного алюминия в зависимости от размера частиц: < 125 мкм (цветные символы); 125–500 мкм (незакрашенные символы). Активация осуществлялась галламами: *1* – Ga-In, 2 мас.%; *2* – Ga-In, 5 мас.%; *3* – Ga-In-Sn-Zn, 5 мас.%

объяснить тем, что на поверхности галламированного алюминия возникают новые гальванические пары, из которых Al-Sn имеет наибольшую разность потенциалов, что обеспечивает более высокую скорость их взаимодействия с водой.

*Корреляция скорости реакции и размера частиц порошка алюминия*

При механохимической активации в основном образуются мелкодисперсные порошки со средним размером частиц 100–200 мкм. Кроме того, в смеси присутствуют также крупные агломераты со средним размером > 500 мкм, количество которых не превышает 10 мас.%. Порошки таких размеров реагируют с водой медленнее, чем порошки с размером частиц < 200 мкм, но они на порядок более реакционноспособны, чем крупнокристаллические порошки алюминия.

На рис. 12 даны кривые, описывающие скорость выделения водорода при окислении частиц порошков алюминия разного размера, полученных при высоко энергетическом воздействии. В пределах ошибки измерения скорости выделения водорода для ряда образцов порошков алюминия различной дисперсности практически не отличаются. Длительность индукционного периода незначительно уменьшается для более мелкого порошка.



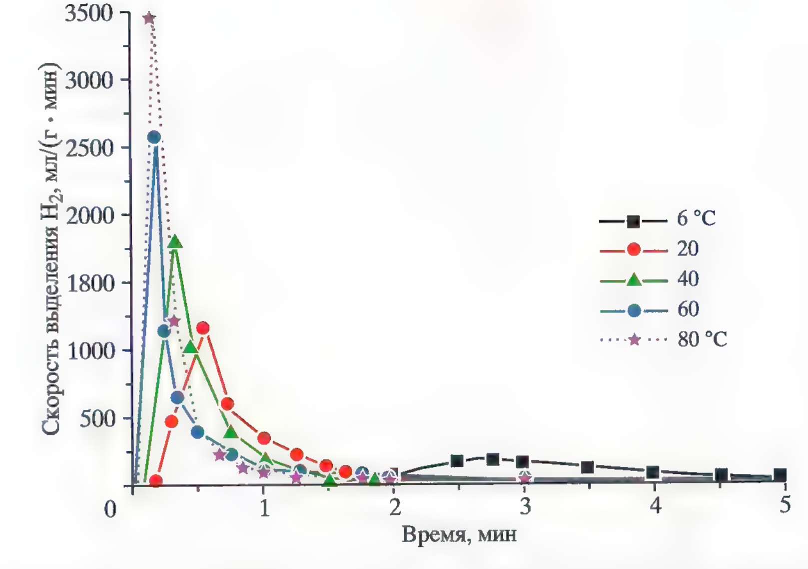



**Рис. 13.** Скорость выделения водорода при реакции с водой мелкодисперсного алюминия в зависимости от температуры реакции

Таким образом, весь получаемый в результате обработки в высокоэнергетических мельницах активированный алюминий, т.е. металл, подвергнутый пластическим деформациям, можно использовать в качестве гидрореагирующего материала.

*Влияние температуры реакции*

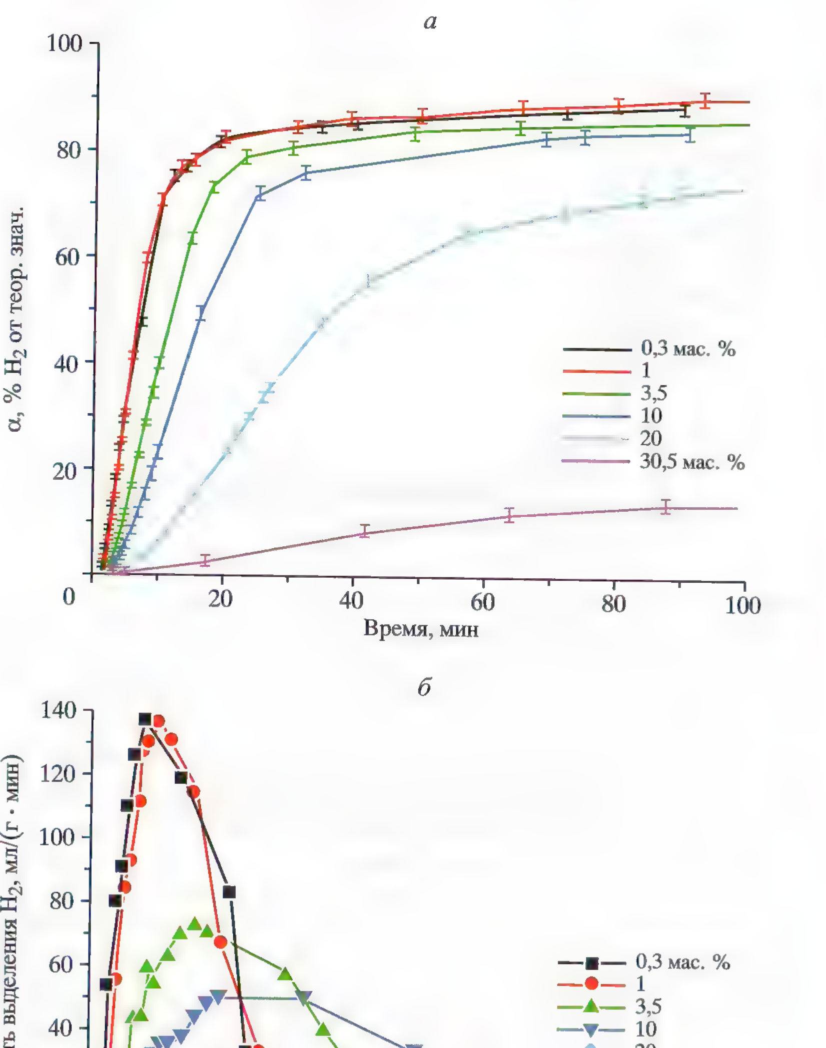
На рис. 13 представлены кривые скорости выделения водорода при взаимодействии активированного мелкодисперсного алюминия с водой в зависимости от температуры проведения реакции (от 6 до 80 ºС). Как и следовало ожидать, с увеличением температуры реакции скорость выделения водорода существенно возрастает и достигает значительных величин при температурах заведомо ниже 100 ºС.

### *1.2.2. Взаимодействие активированного алюминия с водными растворами солей и щелочей*

Скорость выделения водорода и полнота реакции окисления алюминия зависят не только от состава и количества активатора на основе галлам, но и от состава окислителя, которым может быть чистая вода, растворы солей или щелочей. На рис. 14 представлены кривые выделения водорода при взаимодействии мел-



*а*




*б*

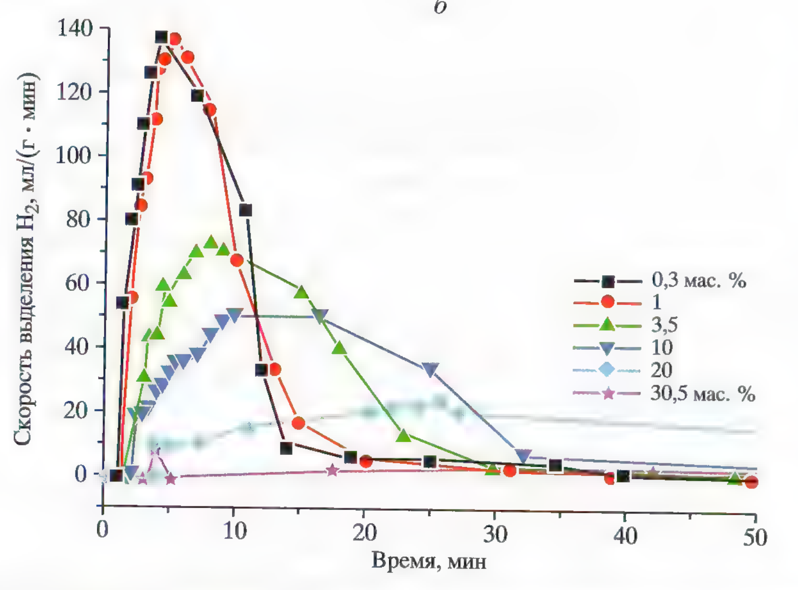



**Рис. 14.** Выход (*а*) и скорость (*б*) выделившегося водорода при взаимодействии мелкодисперсного алюминия, активированного Ga-In галламой, с водным раствором NaCl различной концентрации



кодисперсного активированного алюминия с водным раствором хлорида натрия различной концентрации.

Из данных рис. 14 следует, что с увеличением концентрации NaCl в растворе реакция окисления алюминия замедляется и увеличивается продолжительность индукционного периода. Аналогично ведут себя порошки алюминия, активированные двух- и трехкомпонентными сплавами. Кроме того, скорость реакции (средняя и максимальная) уменьшается при переходе от четырехкомпонентного к двухкомпонентному активирующему сплаву, что можно объяснить наличием бо́льшего числа микрогальванических пар в Ga-In-Sn-Zn сплаве.

Влияние анионов в составе солей калия и натрия демонстрируют рис. 15, *а* и 15, *б* соответственно. Видно, что в пределах ошибки измерения значения максимальных скоростей реакций с растворами нейтральных солей калия и натрия независимо от природы аниона меняются незначительно, но во всех случаях они существенно ниже по сравнению с чистой водой (табл. 2). Алюминий, активированный трех- и четырехкомпонентными галламами, реагирует с водными растворами солей несколько быстрее, чем двухкомпонентный, причем наибольшая скорость достигается для четырехкомпонентного активирующего сплава (см. табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что взаимодействие всех образцов активированного алюминия для катиона $K^+$ протекает с большей скоростью в последовательности $SO_4^{2-} < I^- < Cl^- < HSO_4^-$, а для катиона $Na^+$ в последовательности $Br^-$ ($Cl^-$) $< HPO_4^{2-} < H_2PO_4^-$. Скорее всего, это связано с различной адсорбционной способностью анионов ($I^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $Br^-$) и частичным блокированием ими активной поверхности алюминия, результатом чего является снижение реакционной способности активированного алюминия.

Влияние катиона солевого раствора показано на рис. 16. По данным рис. 16 и табл. 2, для алюминия, активированного различными по составу галламами, взаимодействие с хлоридами идет быстрее в последовательности катионов: $Na^+ < NH_4^+ < K^+$. Скорость реакции также возрастает при переходе от двух- к четырехкомпонентному активирующему сплаву.

Достаточно неожиданным результатом является существенное снижение скорости взаимодействия активированного алюминия с водными растворами щелочей (например, KOH) по сравнению с водой и даже с солевыми растворами (см. табл. 2). При этом pH щелочного раствора в процессе реакции с алюминием практически не меняется в пределах 13,85–13,92 в течение 1 часа реакции.

Таким образом, галламирование с одновременной механоактивацией изменяют химические свойства поверхности, о чем

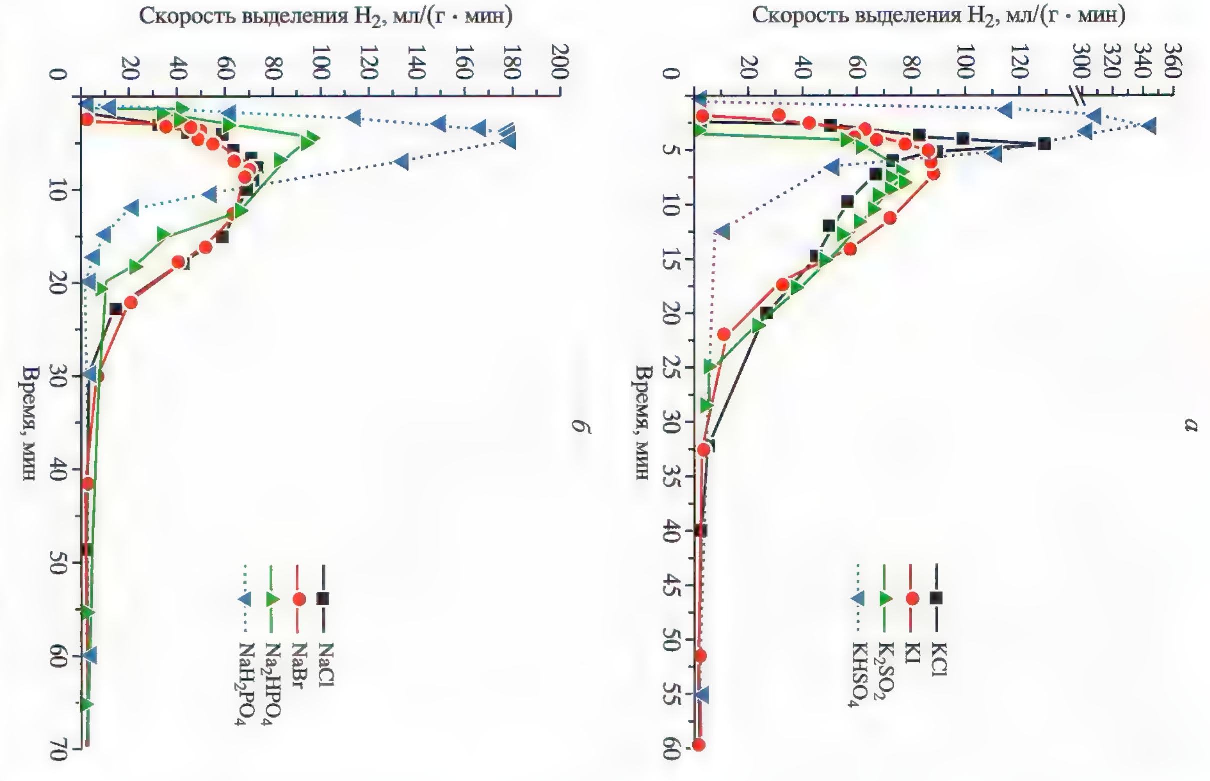



**Рис. 15.** Скорость выделения водорода при взаимодействии мелкодисперсного алюминия, активированного Ga-In сплавом, с солевыми растворами, содержащими катионы калия (*а*), натрия (*б*) и различные анионы



Таблица 2

**Характеристика реакции окисления водой и водными растворами солей и щелочей мелкодисперсного активированного алюминия**

| Окислитель | Галлама | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ga-In (70:30) | | Ga-In-Sn (62:25:13) | | Ga-In-Sn-Zn (60:25:10:5) | |
| | $W_{макс}$ | α | $W_{макс}$ | α | $W_{макс}$ | α |
| $H_2O$ | 1840±180 | 97±1 | 3290±490 | 92±1 | 2860±430 | 93±1 |
| KCl, 3,5% р-р | 130±10 | 76±1 | 375±45 | 78±1 | 423±61 | 75±1 |
| KI, 5% р-р | 88±8 | 86±1 | 192±35 | 82±1 | 230±43 | 83±1 |
| $K_2SO_4$, 5% р-р | 79±15 | 78±1 | 140±14 | 74±1 | 221±34 | 76±1 |
| $KHSO_4$, 5% р-р | 342±26 | 90±1 | 2027±343 | 89±1 | 3512±554 | 91±1 |
| NaCl, 3,5% р-р | 74±7 | 88±1 | 271±44 | 89±1 | 331±48 | 89±1 |
| NaBr, 5% р-р | 72±7 | 87±1 | 190±33 | 79±1 | 260±44 | 75±1 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 5% р-р | 96±3 | 86±1 | 330±35 | 85±1 | 463±62 | 75±1 |
| $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, 5% р-р | 178±23 | 84±1 | 421±45 | 77±1 | 560±77 | 80±1 |
| $NH_4Cl$, 5% р-р | 100±5 | 89±1 | 245±26 | 87±1 | 309±45 | 85±1 |
| KOH, 5% р-р | 32±1 | 79±1 | 156±27 | 82±1 | 208±28 | 81±1 |

$W_{макс}$ – максимальная скорость выделения водорода, мл/(г·мин);
α – выход водорода,% от теоретического значения, за время 100 мин.

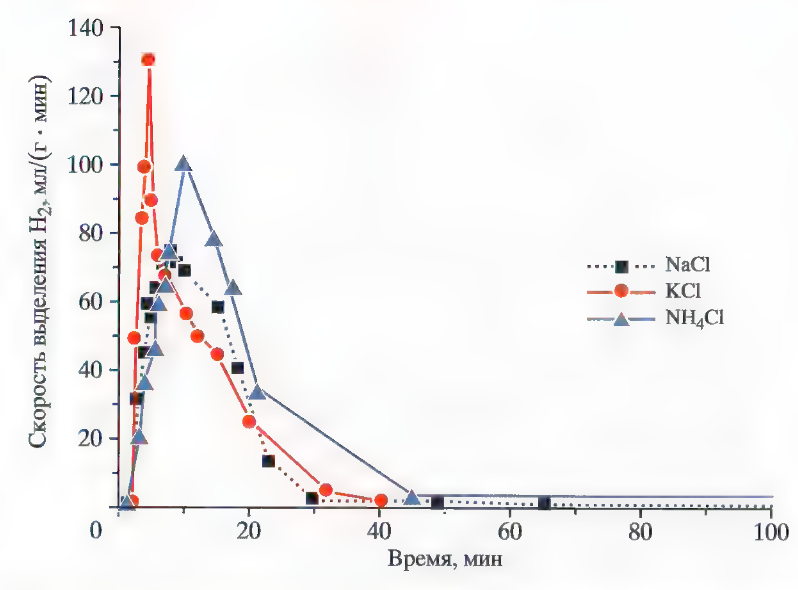



**Рис. 16.** Скорость взаимодействия мелкодисперсного алюминия с водными растворами хлоридов с различными катионами

уже говорилось выше, и, возможно, всего объема активированного алюминия самым радикальным образом. Материал, в отличие от чистого алюминия, становится более индифферентным к электрохимической коррозии, менее чувствительным к щелочным средам и одновременно более чувствительным даже к слабокислым, образующимся при растворении солей кислых фосфатов и сульфатов. В настоящее время у нас имеется только одна гипотеза, частично объясняющая такое поведение активированного алюминия – “ионная блокада”, препятствующая выходу ионов $Al^{3+}$ с поверхности металла в раствор.

### 1.2.3. *Особенности хранения активированного алюминия*

Для практического использования активированного алюминия важную роль играют вопросы сохранения им реакционных свойств по отношению к воде с течением времени. Было обнаружено, что при хранении в боксе с инертной атмосферой в течение года как крупнокристаллического, так и мелкодисперсного активированного алюминия, не наблюдалось изменений в их внешнем виде, скорости реакции с водой и полноте выхода водорода.



В то же время в процессе хранения крупнокристаллического порошка на воздухе при комнатной температуре и влажности 70% его поверхность постепенно покрывается черным налетом (примерно через 8 суток). При этом водородгенерирующие свойства менялись незначительно в течение 19 суток (рис. 17). Через 26 суток выделилось примерно 45% (от теоретического значения) водорода, и лишь через 35 суток такой алюминий вообще перестал реагировать с водой.

Микроанализ поверхности порошка алюминия после 30 суток его хранения на воздухе показал, что неизменным остается содержание алюминия (по сравнению со свежеприготовленным порошком), в то время как количество галлия и индия существенно уменьшается. Кроме того, увеличивается содержание кислорода и появляется углерод, что, по-видимому, можно объяснить связыванием диоксида углерода, находящегося в атмосфере, и образованием углекислых солей.

Хранение мелкодисперсного активированного алюминия на воздухе при комнатной температуре и с влажностью 70% в тече-

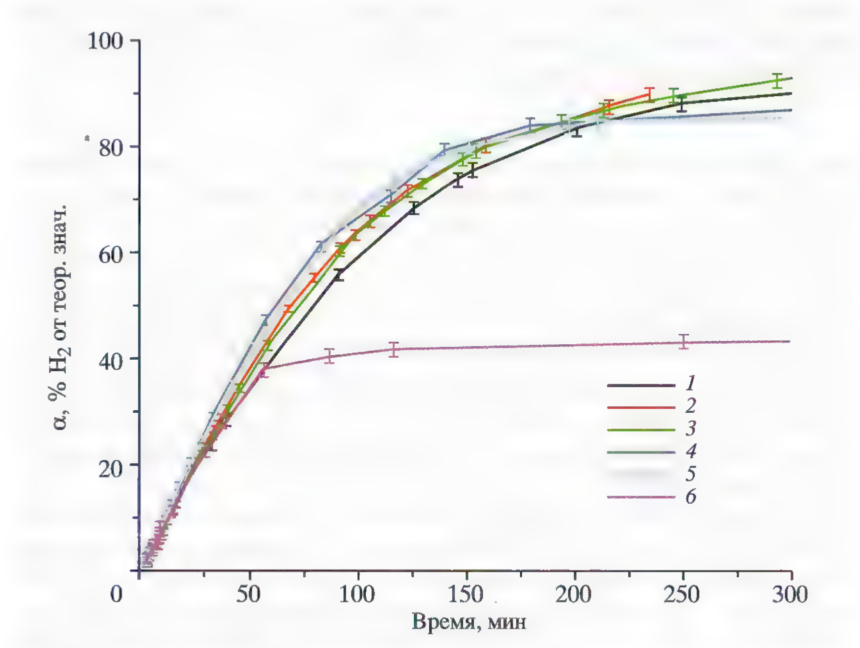



**Рис. 17.** Кривые выделения водорода при реакции с водой крупнокристаллического алюминия в зависимости от продолжительности его хранения на воздухе при комнатной температуре и влажности воздуха 70%: непосредственно перед извлечением на воздух (*1*), через 1 (*2*), 6 (*3*), 12 (*4*), 19 (*5*), 26 (*6*) суток хранения на воздухе

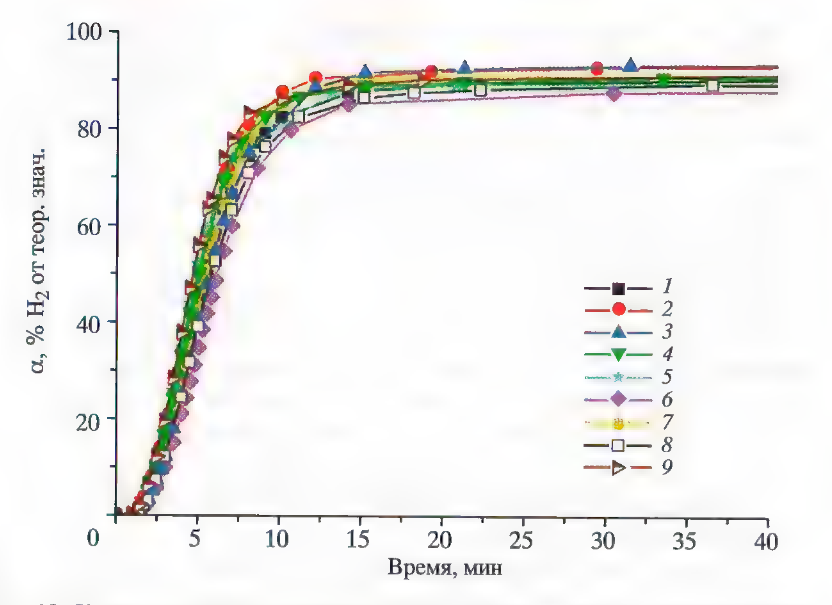



**Рис. 18.** Кривые выделения водорода при реакции с водой мелкодисперсного активированного алюминия при разном времени его хранения на воздухе при комнатной температуре и влажности воздуха 70%: непосредственно перед извлечением на воздух (*1*), через 1 (*2*), 2 (*3*), 13 (*4*), 19 (*5*), 23 (*6*), 27 (*7*), 41 (*8*), 63 (*9*) суток хранения на воздухе

ние 2-х месяцев не приводит к видимым изменениям поверхности порошка и к заметному изменению его реакционной способности по отношению к воде (рис. 18). При этом полнота выхода водорода, если и меняется, то незначительно (через 2 месяца она составляет немногим более 90%). В то же время порошки алюминия, активированные трех- и четырехкомпонентными галламами, не изменяют своих свойств только в течение 15–20 дней, после чего материал становится менее активным по отношению к воде и выход водорода снижается до 40–50%. Особенно быстро это происходит с алюминием, активированным четырехкомпонентной галламой.

Микроанализ поверхности алюминия, активированного двухкомпонентным сплавом, при хранении его в инертной атмосфере и на воздухе в течение месяца при комнатной температуре показал, что содержание кислорода, алюминия, галлия и индия на ней практически не меняется. Кроме того, достаточно неожиданным является отсутствие углерода на поверхности алюминия при его хранении на воздухе. Этот факт еще раз подтверждает высказанную нами ранее точку зрения о том, что поверхность мелкодисперсного алюминия полностью покрыта трехкомпонентной



“металлической пленкой”, не обладающей свойствами жидкости, но, с одной стороны, активирующей реакцию металла с жидкой водой, а с другой – препятствующей его мгновенному окислению кислородом и парами воды, а также связыванию диоксида углерода, находящегося в атмосфере.

Нахождение всех типов активированных порошков алюминия на воздухе при 100%-ной влажности приводит к быстрой деградации их свойств как водородгенерирующих материалов. Через сутки образцы алюминия, активированные трех- и четырехкомпонентными галламами, перестают реагировать с водой, а алюминий, активированный двухкомпонентным сплавом, выделяет не более 50% водорода. Через двое суток и этот образец полностью перестает реагировать с водой.

Таким образом, поскольку непродолжительный контакт активированного различным способом алюминия с атмосферным воздухом (до 5–10 суток) не приводит к заметному ухудшению его реакционной способности, можно сделать вывод, что его хранение в этом временном интервале при комнатной температуре и влажности воздуха не более 70% не требует применения какихлибо специальных мер предосторожности. Однако во избежание его случайного окисления при попадании в условия высокой влажности рекомендуется порошки активированного алюминия хранить в герметичной таре.

### *1.2.4. Изучение фазового состава продуктов реакции*

Важным фактором повышения технико-экономических показателей является возможность регенерации используемых компонентов активированного алюминия. Для этого необходимо знать фазовый состав продуктов реакции. В результате реакции активированного алюминия с водой образуются, помимо водорода, оксиды/гидроксиды металла, фазовый состав которых зависит от температуры проведения процесса. Рентгенофазовый анализ твердых продуктов окисления мелкодисперсного алюминия показал, что при 25 °C продуктом реакции является байерит α-$Al(OH)_3$ с размером частиц 40–50 нм [44]. С увеличением температуры проведения реакции (40 и 60 °C) в продуктах возрастает содержание бемита γ-AlOOH, который становится основным продуктом уже при 80 °C и при этом имеет размер частиц 2–3 нм. Кроме того, присутствие аморфной фазы и металлического индия на дифрактограммах наиболее четко проявляется при окислении алюминия при повышенных температурах. В то же время металличе-

ский галлий не фиксируется ни в одном из изученных продуктов реакции.

Согласно литературным данным [47], образование бемита начинается при температуре > 100–120 °С. Поэтому наблюдаемую нами смену фаз с повышением температуры всего до 60 °С мы можем объяснить локальным разогревом частиц алюминия за счет тепла реакции при контакте с водой или модифицирующим действием активаторов.

Наличие в твердых продуктах реакции металлического индия обусловлено тем, что он не взаимодействует с водой и, концентрируясь в основном на поверхности активированного алюминия, при окислении последнего выделяется в отдельную фазу. Отсутствие металлического галлия в осадках при их исследовании методом рентгенофазового анализа может свидетельствовать либо о нахождении его в жидком состоянии с частицами, гомогенно диспергированными на поверхности гидроксида алюминия, либо все же о медленном окислении водой и образовании аморфного гидроксида. Однако данные рентгено-флюоресцентного анализа показали, что соотношение алюминия к галлию и индию, введенных в состав активированного алюминия, практически совпадает с их соотношением в продуктах реакции, что свидетельствует о сохранении компонентов галламы и возможном частичном окислении галлия.

Определенные по методу БЭТ (Брунауерра, Эммета, Теллера) значения удельной поверхности твердых продуктов реакции, полученных при окислении водой при разных температурах, для образцов мелкодисперсного алюминия имеют следующие значения:

| Температура реакции, °С | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|
| Удельная поверхность, м$^2$/г | 110±5 | 160±5 | 290±10 |

С увеличением температуры реакции удельная поверхность твердых продуктов реакции увеличивается более чем в 2 раза. Это объясняется увеличением количества центров образования зародышей твердой фазы с возрастанием скорости реакции. Образующийся в результате реакции при относительно невысокой температуре (до 80 °С) нанодисперсный оксигидроксид алюминия (бемит) можно использовать в качестве сорбента, носителя для катализаторов и т.д.



## 1.3. Разработка и изучение способов активации при низкотемпературном окислении промышленных порошков алюминия

Анализ результатов экспериментов по окислению дисперсного алюминия [1] (алюминиевые порошки типа АСД-0, АСД-4, АСД-6, АСП-20, ПА-4, ПАД-4, ПАД-6, алюминиевая пудра ПАП-1, наноразмерные порошки типа “Alex”, полученные электровзрывным способом [48, 49] и при конденсации пара алюминия методом Гена–Миллера [50]) дистиллированной водой при температурах ниже температуры кипения воды и атмосферном давлении демонстрирует, что оптимальными для использования в генераторе водорода с точки зрения соотношения цена порошка – скорость образования водорода являются алюминиевые порошки со средним размером частиц несколько микрон, такие как АСД-4, АСД-6 (ТУ 48-5-226-87) и их аналоги ПАД-4, ПАД-6.

Для изучения кинетики и механизма окисления алюминия водой при давлениях, близких к атмосферному, использовался ряд специально сконструированных, как правило по модульной схеме, установок, принципиальная схема одной из них приведена на рис. 19.

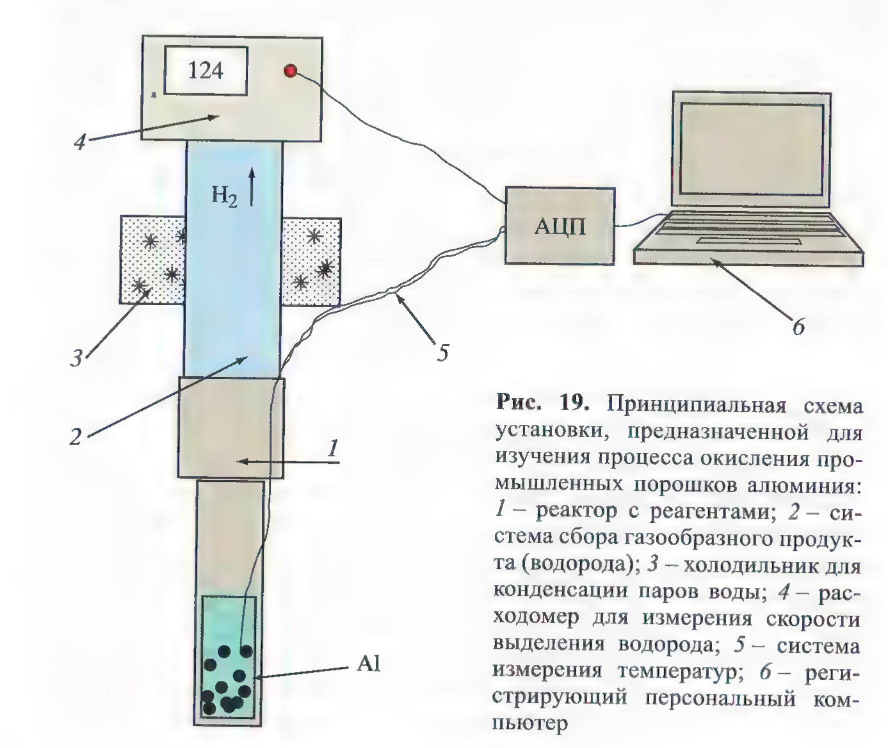



**Рис. 19.** Принципиальная схема установки, предназначенной для изучения процесса окисления промышленных порошков алюминия: *1* – реактор с реагентами; *2* – система сбора газообразного продукта (водорода); *3* – холодильник для конденсации паров воды; *4* – расходомер для измерения скорости выделения водорода; *5* – система измерения температур; *6* – регистрирующий персональный компьютер

Главная часть установки – химический реактор, выполненный из металла или стекла, как правило, цилиндрической формы. Внутри реактора были предусмотрены следующие возможности:

– измерение температуры реакционной смеси в нескольких точках объема с помощью термопар, одетых в керамические кожухи;

– перемешивание реакционной смеси;

– установка электрода pH-метра для регистрации изменения кислотности среды в процессе окисления металла.

В ряде экспериментов появлялась необходимость обеспечить быстрый теплообмен реактора с окружающей средой. Для таких экспериментов (изотермическое окисление, применение тепловых аккумуляторов) внешняя поверхность реактора выполнялась разветвленной. В реактор подавалась либо заранее подготовленная водная суспензия алюминиевого порошка исследуемого состава, либо, по отдельности, реакционные компоненты. В последнем случае смешивание реагентов производилось непосредственно в реакторе установки.

К реактору подключался модуль измерения скорости образования водорода, обеспечивавший его предварительное охлаждение и осушку. Система компьютеризированной регистрации параметров режима окисления производила регистрацию температуры в реакторе и скорости потока водорода, истекающего из реактора, как функций времени, отсчитываемого от начала процесса окисления.

Установки позволяли изучать особенности процесса окисления алюминия при различных режимах окисления (изотермическом, адиабатическом, режимах частичного обмена теплом с окружающей средой и накопления тепла тепловыми аккумуляторами), при различных соотношениях реагентов и при различных способах активации процесса окисления.

### *1.3.1. Ультразвуковая и химическая активации в изотермическом режиме*

Изучение окисления дисперсного алюминия в изотермическом режиме проводилось с целью выявления температурных зависимостей и определения эффективных энергий активации основных параметров, характеризующих различные стадии процесса окисления. К ним относится: количество металла, окисляющегося на стадии начального окисления; продолжительность периода индукции; значение средней и максимальной скорости окисления металла, достигаемые при данных условиях; значение



доли окисленного металла. Исследование процесса окисления алюминия проводилось:

– в “чистой” системе (алюминиевый порошок + дистиллированная вода), т.е. в отсутствие какой-либо активации;

– с использованием химической активации: алюминиевый порошок + дистиллированная вода + $CaO$ (до 5% от массы алюминиевого порошка, порошок $CaO$ смешивался с алюминиевым порошком перед подачей последнего в реактор);

– с использованием УЗ активации;

– с одновременным использованием химической и УЗ активации.

Было проведено изучение влияния методов активации на каждую из стадий процесса окисления, перечисленных в начале подразд. 1.1.

***Стадия начального окисления*** обусловлена существованием в пассивирующем покрытии (ПП) структурных дефектов или ослабленных мест, обычно существующих над зонами контакта различным образом ориентированных микрокристаллитов алюминия, составляющих ПП, или в местах контакта микрокристаллитов, имеющих различающийся фазовый и химический состав. Такие структурные дефекты, непроницаемые для кислорода воздуха и паров воды при контакте поверхности частиц с воздушной атмосферой, могут раскрываться в результате контакта поверхности частиц с жидкой водой и превращаться в сквозные дефекты, например, за счет расклинивающегося эффекта Ребиндера [51]. Окисление обнажившегося металла приводит к выделению водорода и одновременно к последующему “залечиванию” этих сквозных дефектов твердыми продуктами окисления металлического Al [1]. В условиях стартующего при комнатной температуре чистого (безактивационного) окисления обычно успевает окислиться до 0,5% (массовых) металлического алюминия прежде, чем процесс начального окисления останавливается.

На рис. 20 показаны продукты окисления дистиллированной водой порошка АСД-4, образующиеся при комнатной температуре и отобранные из реактора при степени окисления металла ~ 0,5%. Сравнение микрорельефа поверхности этих частиц с микрорельефом поверхности частиц в исходном состоянии (рис. 20, *а*) подтверждает, что контакт частиц с дистиллированной водой приводит к неоднородному окислению их поверхности. Об этом свидетельствует образование на поверхности частиц отдельных неровностей (бугорков), являющихся выносами продуктов окисления Al. Наблюдаемые выносы продуктов локализуются в областях, характеризующихся повышенной способностью

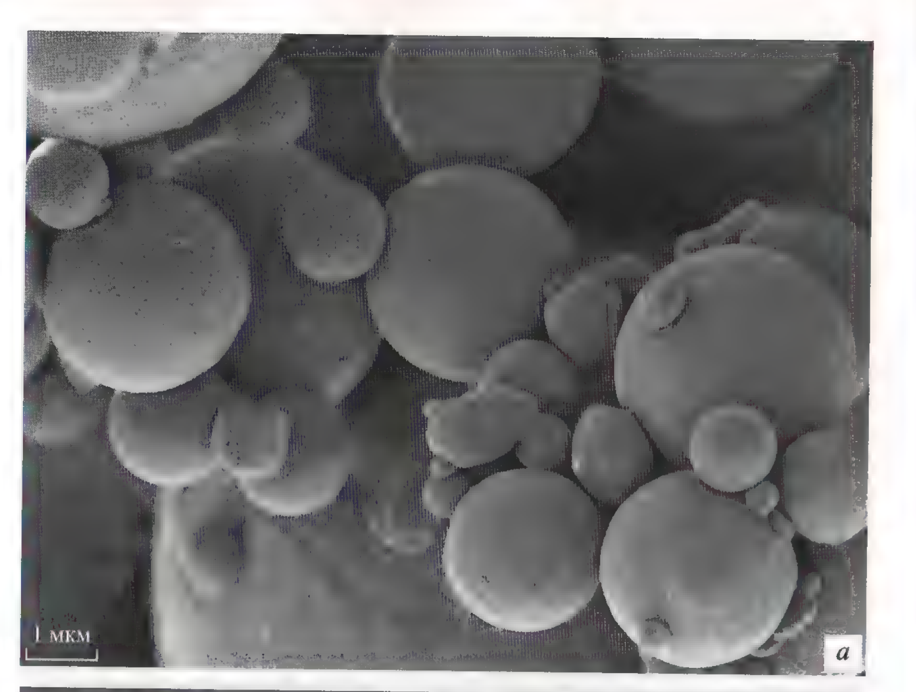






**Рис. 20.** Электронные микрофотографии поверхности частиц алюминиевого порошка АСД-4: *а* – в состоянии поставки; *б* – окислявшегося дистиллированной водой при $T = 40$ °С, отобранного из реактора при степени окисления алюминия 0,5%. Соотношение реагентов Al:$H_2O$ – 1:4

ПП к образованию сквозных дефектов при контакте с жидкой водой. Расположение выносов продуктов окисления на поверхности частицы дает информацию о структурной однородности ПП и может свидетельствовать, в частности, о размерах и форме микрокристаллитов, составляющих как ПП, так и алюминиевую частицу.

Применение химической активации (добавление в систему CaO) интенсифицирует стадию начального окисления, увеличивая (при старте процесса при комнатной температуре) количество окислившегося на этой стадии алюминия до 1,5%.

***Период индукции.*** На рис. 21 показаны полученные в работе [11] зависимости продолжительности периода индукции процесса окисления алюминиевого порошка дистиллированной водой от температуры реакционной среды, наблюдаемые при использовании химической активации, УЗ активации, химической и УЗ активации одновременно и в отсутствии активации.

За время окончания периода индукции в данной работе принималось время, когда скорость выделения водорода начинала превышать 1 см$^3$/мин · г (Al). Относительная среднеквадратичная погрешность в определении периода индукции составляет 15%.

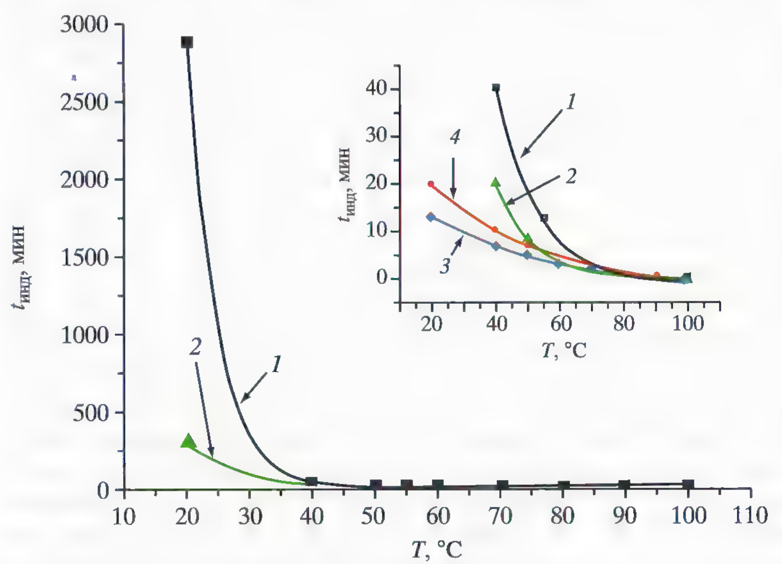



**Рис. 21.** Зависимость продолжительности периода индукции (в мин) от температуры протекания процесса окисления Al жидкой водой. Соотношение реагентов Al:$H_2O$ – 1:4: *1* – без активации (“чистая” система); *2* – применение УЗ активации (УЗ на “чистой” системе); *3* – применение химической активации (добавление CaO); *4* – одновременное применение обоих способов активации

Экспериментальные данные хорошо описываются экспоненциальными кривыми. Как видно из графиков, влияние температуры на продолжительность периода индукции наиболее существенно как для "чистой" системы, так и для "чистой" системы, окисляемой с использованием УЗ активации. В условиях использования химической активации (добавление химического активатора CaO) вклад термической активации оказывается более скромным.

При низких (комнатных) температурах в "чистой" системе период индукции составляет весьма значительное время (например, при 20 °С период индукции составляет 48 ч, см. рис. 21). Применение УЗ активации существенно сокращает период индукции. При комнатной температуре его продолжительность сокращается до значений 1,5–5 ч в зависимости от параметров УЗ поля. Однако такие значения периода индукции все еще остаются слишком продолжительными и не могут обеспечить практическое использование процесса окисления алюминия. Применение химической активации для процесса окисления, стартующего при комнатной температуре, позволяет сократить период индукции до значения 10–20 мин. Подобные величины уже делают возможным практическое использование окисления алюминия водой для получения молекулярного водорода.

Отметим, что наложение УЗ активации на процесс, протекающий с использованием химической активации, может приводить как к уменьшению, так и к увеличению периода индукции в зависимости от параметров, при которых стартует процесс окисления. Однако наблюдаемое увеличение (до 15 мин) не является существенным и не может быть препятствием для практического использования УЗ, позволяющего воздействовать на структуру образующихся твердых продуктов окисления. Как будет показано ниже, положительный эффект от УЗ активации может быть получен в результате ее кратковременного применения (несколько минут) на заключительном этапе периода индукции. В течение периода индукции происходит гидролиз и разрушение покрывающего поверхность алюминиевых частиц ПП, чем обеспечивается возможность контакта металлического алюминия с жидкой водой. Отсюда можно заключить, что в "чистой" реакционной среде доминирует воздействие таких факторов УЗ поля, как кавитация, тепловой нагрев среды, механическое разрушение ПП алюминиевых частиц, так и вновь формирующихся твердых продуктов окисления. Эти факторы способствуют нарушению сплошности ПП, уменьшению экранирующего действия, оказываемого на металлическую поверхность твердыми продуктами окисления алюминия, и, в результате, могут приводить к уменьшению периода индукции процесса окисления.



С другой стороны, известно, что под воздействием УЗ поля может происходить увеличение числа центров кристаллизации и центров роста, обеспечивающих выпадение твердых продуктов из растворов и это, по-видимому, может уменьшать проницаемость для воды продуктов окисления, формирующихся на окисляющейся поверхности алюминиевых частиц при одновременном применении химической и УЗ активации. В результате может происходить некоторое увеличение продолжительности периода индукции. Отметим, что замедление процесса окисления алюминия (увеличение периода индукции) вследствие образования большого количества центров кристаллизации внутри пор ПП может происходить только в начале стадии интенсивного окисления. Напротив, при высоких степенях окисления кристаллизация гидроксида алюминия, особенно протекающая вне поверхности окисляющихся частиц, будет приводить скорее к увеличению скорости окисления алюминия, так как кристаллические структуры размером более десятков нм вследствие своей геометрии не могут экранировать алюминиевую поверхность.

В "чистой" системе, стартующей без использования какой-либо активации, и в системах, использующих УЗ и химическую активации, применяемые как по отдельности, так и одновременно, увеличение температуры, при которой стартует процесс окисления, приводит, соответственно, к уменьшению его периода индукций. При этом зависимость значения периода индукции от температуры подчиняется экспоненциальному закону. По мере приближения стартовой температуры к температуре кипения воды (100 °С) продолжительность периода индукции во всех рассматриваемых случаях уменьшается и приближается к нулю (см. рис. 21). Таким образом, увеличение значения стартовой температуры процесса окисления до температуры 100 °С может рассматриваться как способ физической (термической) активации, обеспечивающей эффективное уменьшение периода индукции.

Для протекающего в изотермических условиях процесса окисления из графиков зависимости значения логарифма продолжительности индукции от величины, равной обратному значению температуры, при которой стартует и протекает процесс (рис. 22), может быть найдена эффективная энергия активации процесса, приводящего к нарушению сплошности ПП во время стадии индукции. Для "чистой" системы она равна 29 ккал/моль. Использование УЗ поля понижает энергию активации процесса окисления до значения 21 ккал/моль, а при использовании химической активации как в присутствии УЗ поля, так и без него, до 8 ккал/моль (экспериментальные точки отклоняются от прямой не более чем на 15%).

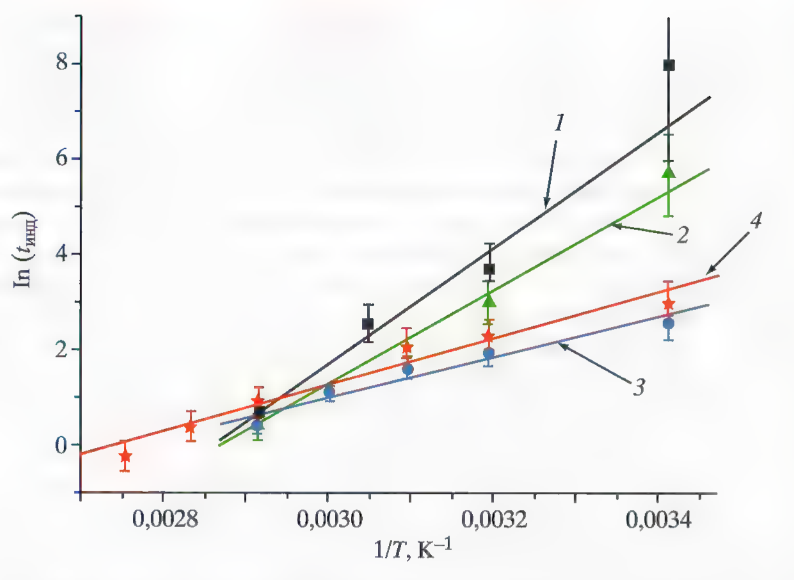



**Рис. 22.** Зависимость величины логарифма продолжительности индукции от величины, равной обратному значению температуры протекания процесса окисления Al жидкой водой. Отношение $Al:H_2O$ – 1:4 (пояснения см. на рис. 21)

**Стадии интенсивного окисления и затухания реакции.** Во время протекания данных стадий происходит окисление основной массы металлического алюминия, содержащегося в частицах порошка, и, соответственно, выделение водорода. Скорость образования последнего сначала увеличивается (см. рис. 1), а после прохождения своего максимума падает, медленно приближаясь к нулевому значению. В этой связи основной практический интерес представляет только начальный участок стадии затухания реакции, составляющий вместе со стадией интенсивного окисления *период активного окисления*, на котором окисление металла происходит с наибольшей скоростью.

Термин *период активного окисления* будет использоваться для обозначения промежутка времени, который следует непосредственно за периодом индукции и заканчивается, когда скорость процесса окисления уменьшается в 10 раз по сравнению с максимально наблюдаемым значением скорости. Период активного окисления характеризуется средней скоростью образования водорода, равной количеству произведенного водорода, деленному на продолжительность периода, а также степенью окисления металлического алюминия, равной доле окисленного за этот период металла.

На рис. 23, *а* приведены полученные в работе [11] зависимости средней скорости образования водорода от стартовой темпе-



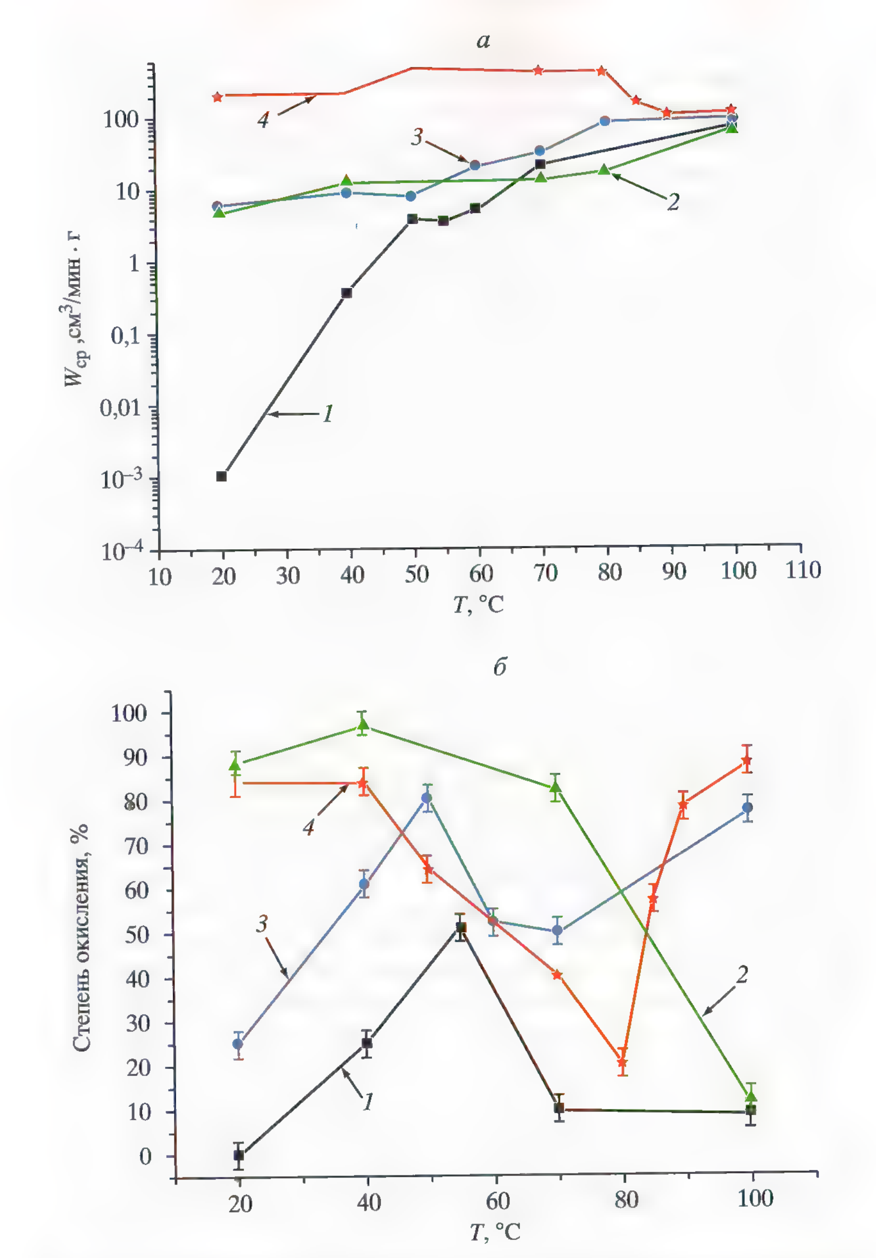



**Рис. 23.** Зависимость средней скорости (*а*) и степени окисления (*б*) за период активного окисления Al от стартовой температуры в квазиизотермическом режиме. Соотношение реагентов $Al:H_2O$ – 1:4: *1* – без активации ("чистая" система); *2* – применение УЗ активации (УЗ на "чистой" системе); *3* – применение химической активации; *4* – одновременное применение обоих способов активации

ратуры процесса окисления, протекавшего в квазиизотермическом режиме окисления при соотношении реагентов $Al:H_2O$ – 1:4, при следующих условиях окисления: "чистая" система без активации; "чистая" система с применением УЗ активации; "чистая" система с применением химической активации; "чистая" система с одновременным применением УЗ активации и химической активации. На рис. 23, *б* приведена зависимость значения степени окисления металлического алюминия, достигаемая за период активного окисления для тех же стартовых температур, при аналогичных режимах протекания процесса окисления.

Следует отметить, что при некоторых режимах проведения процесса степень окисления алюминия за период активного окисления оказывается значительно меньшей степени окисления, наблюдаемой за все время реакции. Это происходит в случаях медленного продолжительного окисления, которое не представляет большого интереса с точки зрения практического использования реакции для генерации водорода. Однако такие режимы могут оказаться интересными с точки зрения получения твердых продуктов окисления, обладающих улучшенными потребительскими свойствами.

Без активации средняя скорость газовыделения сильно зависит от температуры. При повышении температуры от 20 до 100 °С она изменяется на 4 порядка (см. рис. 23, *а*). Эффективная энергия активации для этого случая, вычисленная по наклону зависимости логарифма средней скорости от обратной температуры (рис. 24), составляет 30 ± 5 ккал/моль. Такая сильная зависимость скорости процесса от температуры позволяет говорить о тепловой активации как о методе физической активации процесса окисления. Однако зависимость степени окисления металлического алюминия от температуры для "чистой" системы за период активного окисления имеет максимум (при температуре 55 °С) и даже в этом максимуме ее значение не превышает 50% (см. рис. 23, *б*).

Таким образом, можно сделать вывод, что температура, с одной стороны, ускоряет процесс образования водорода, а с другой – активирует процессы, замедляющие процесс окисления, например, конденсацию твердых продуктов окисления, экранирующих активную поверхность металла.

Применение как УЗ, так и химической активации позволяет существенно увеличить скорость газовыделения и степень окисления за рассматриваемый период (см. рис. 23). Эффективная энергия активации для УЗ активации составляет 8 ± 1,7 ккал/моль, а для химической – 5 ± 1,4 ккал/моль. Эффективность применения УЗ существенно зависит от стартовой температуры и существен-



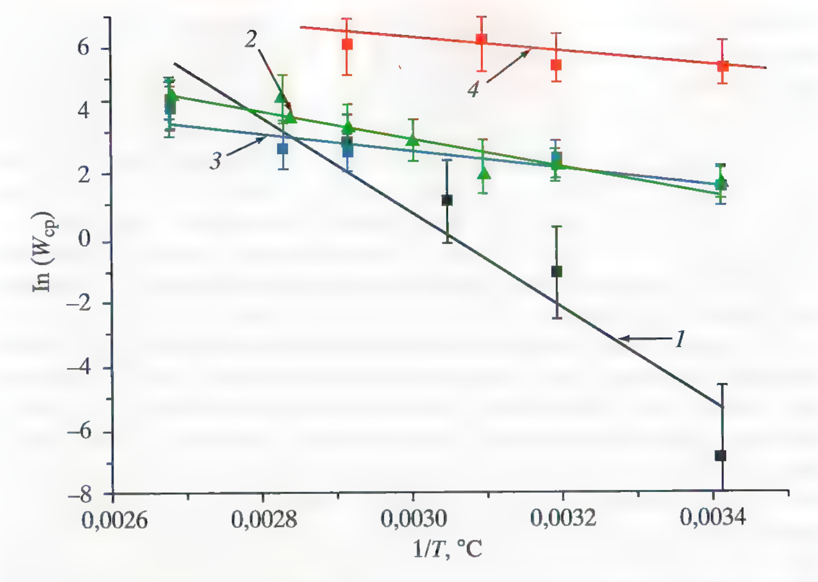



**Рис. 24.** Зависимость логарифма средней скорости окисления за период активного окисления от величины обратной температуре. Соотношение реагентов $Al:H_2O$ – 1:4 (обозначения см. на рис. 23)

но снижается с ее увеличением. Так, при комнатной температуре применение как УЗ, так и химической активации приводит к увеличению средней скорости образования водорода более чем на 3 порядка по сравнению с окислением "чистой" системы. В то же время при температуре, близкой к температуре кипения воды, средние скорости газовыделения при использовании этих видов активации практически совпадают и близки к скорости, наблюдаемой при этой температуре в "чистой" системе. Приведенные результаты свидетельствуют, что относительная эффективность применения каждого из обсуждавшихся способов активации процесса окисления алюминия с ростом стартовой температуры уменьшается.

Результирующая скорость, достигаемая в процессе окисления алюминия, определяется несколькими, в том числе и конкурирующими процессами, скорость протекания которых зависит от температуры реакционной смеси. С одной стороны, повышение температуры способствует гидролизу и деградации ПП, что приводит к обнажению металла на поверхности частиц (создание реакционной поверхности) и обеспечивает контакт реагентов (реакционной поверхности металла и молекул воды). При этом повышение температуры увеличивает скорость реакции окисления металлического алюминия водой и растворимость образующего-

ся гидроксида. С другой стороны, также увеличивается скорость конденсации продуктов окисления, которая протекает по схеме: золь → гель → структурированный гидрогель → твердые формы структурированного геля и приводит к образованию твердых продуктов, тормозящих транспорт окислителя (молекулы воды) к реакционной поверхности алюминия. Результатом одновременного действия этих процессов является максимум на кривой зависимости степени окисления от температуры, наблюдаемый как в "чистой" системе, так и при применении химической активации процесса окисления.

УЗ активация процессов, протекающих в жидкой фазе, позволяет приблизить долю окисляемого алюминия к 100%. Она эффективна при температурах, не достигающих температуры кипения воды, и особенно при температурах, близких к комнатной. Использование УЗ активации в этом диапазоне температур позволяет существенно увеличить скорость окисления алюминия и добиться полного окисления частиц дисперсного алюминия АСД-4. При достижении реакционной средой температуры протекания процесса окисления, близкой к 100 °С, кавитация из газовой переходит в паровую, что значительно снижает эффективность ее воздействия на твердую поверхность и, как результат, снижает эффективность УЗ активации. Поэтому, начиная со значений температуры реакционной среды 80°С, значения средней скорости и степени окисления за период активного окисления без использования активации при УЗ активации практически сравниваются (см. рис. 23).

Одновременное использование УЗ и химической активации при температурах, близких к комнатным, позволяет увеличить среднюю скорость газовыделения более чем на порядок по сравнению с их использованием по отдельности и более чем на 5 порядков по сравнению с процессом окисления в чистой системе (см. рис. 23, *а*). Данное увеличение существенно превосходит арифметическую сумму результатов воздействий, наблюдаемых при воздействии каждого способа активации по отдельности, т.е. возникает синергетический эффект совместного воздействия [52]. При этом достигается полное (100%) окисление металлического алюминия. Повышение температуры процесса приводит к тому, что в интервале температур 40–75 °С, с одной стороны, наблюдается увеличение скорости окисления (рис. 23, *а*), а с другой – уменьшение достигаемой в процессе степени окисления алюминия (рис. 23, *б*). Дальнейшее повышение температуры до 75–100 °С приводит к увеличению степени окисления металла за период активного окисления до 80% при одновременном понижении средней скорости его окисления. Характер кинетических



кривых образования водорода указывает, что в этом диапазоне температур происходит изменение механизма процесса окисления: наблюдавшаяся при низких температурах "одногорбая" кривая с формой, подобной кривой, изображенной на рис. 1, переходит в "двугорбую" кривую с формой, подобной изображенной на рис. 2.

Отметим, что в диапазоне температур 50–85 °С при одновременном использовании химической и УЗ активации степень окисления оказывается меньшей, чем при использовании только химической активации. Как и в случае чистой системы, при использовании химической активации повышение температуры выше 85 °С минимизирует воздействие УЗ: скорости процесса окисления и степени окисления металлического алюминия с одновременным использованием двух способов активации практически совпадают с аналогичными параметрами процесса, протекающего при использовании только химической активации. Эффективная энергия активации процесса окисления, протекающего с одновременным использованием химической и УЗ активации, составляет всего 3 ± 2 ккал/моль (см. рис. 24).

Результаты сравнительного изучения твердых продуктов, образующихся при различных условиях окисления алюминиевых частиц, проведенного с помощью электронной микроскопии, показывают, что одновременное применение УЗ и химической активации при температурах, близких к комнатной, значительно увеличивает количество ядер кристаллизации образующихся продуктов окисления. В условиях ограниченного количества кристаллизирующегося вещества это приводит к уменьшению размеров образующихся частиц продуктов, в том числе к образованию наноразмерных структур, приведенных на рис. 25, *а*. Удельная поверхность таких продуктов, измеренная методами низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и лимитированного испарения [53], составляет ~ 40 $м^2/г$.

Даже кратковременное воздействие УЗ поля на окисляющуюся систему в начале стадии интенсивного окисления приводит к значительному увеличению скорости окисления, которое продолжает наблюдаться в дальнейшем, уже после выключения УЗ поля. В этом случае параметры кинетических кривых скорости образования водорода при постоянном воздействии УЗ поля и при его кратковременном воздействии (4 мин) совпадают с большой точностью.

Сравнение электронных микрофотографий твердых продуктов окисления (см. рис. 25) показывает, что в обоих случаях образуются наноразмерные продукты, хотя в случае кратковременного воздействия УЗ длина палочкообразных продуктов в 2–3 раза

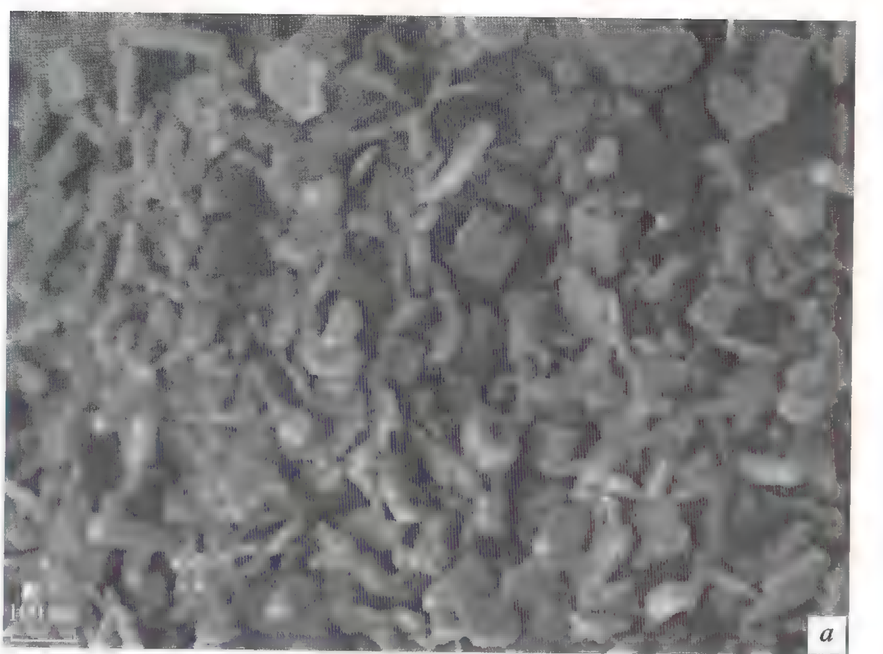






**Рис. 25.** Электронные микрофотографии продуктов окисления Al водой при использовании химической и УЗ активации одновременно: *а* – УЗ включался на все время процесса; *б* – импульсное включение УЗ в начале стадии интенсивного окисления. Массовое соотношение реагентов $Al:H_2O$ – 1:11

превышает длину продуктов, получаемых при постоянно включенном УЗ поле. Это является дополнительным подтверждением заключения о том, что в присутствии химического активатора УЗ воздействие, оказываемое на водную дисперсию алюминиевого порошка, увеличивает количество ядер кристаллизации образующихся продуктов окисления, причем главным образом на начальном этапе стадии интенсивного окисления.

### *1.3.2. Активационные методики при окислении алюминия в условиях накопления тепла*

Как уже отмечалось, скорость процесса окисления алюминия водой весьма сильно зависит от температуры. В то же время в реакции алюминия с водой выделяется большое количество тепловой энергии (15–16,2 МДж/кг). Если ограничить теплосъем со стенок реактора, то тепло будет накапливаться в реакторе, это повысит температуру реакционной смеси и приведет к ускорению процесса окисления. Таким образом, процесс может переходить в режим самоускорения. При условиях окисления, близких к адиабатическим, реакционная смесь легко саморазогревается до температуры кипения воды. Даже при стартовой температуре процесса 20 °С в чистой системе достигаются высокие скорости реакции (средняя скорость за период активного окисления около 100 $см^3/мин \cdot г$). Количество окисленного при этом в чистой системе алюминия составляет около 30% от исходной массы алюминиевого порошка АСД-4. Увеличение стартовой температуры процесса практически не влияет на достигаемый процент окисления металла. Такая невысокая степень окисления металла, достигаемая в данных условиях, является результатом экранирования активной поверхности металла образующимися твердыми продуктами окисления. Отметим, что использование режимов, близких к адиабатическому, как и следовало ожидать, не приводит к изменению продолжительности периода индукции по сравнению с изотермическим процессом. Использование химической активации в адиабатическом режиме окисления алюминиевого порошка позволяет существенно увеличить степень окисления алюминия по сравнению с “чистой” системой. Значения степени окисления, наблюдаемые при использовании химической активации в адиабатическом режиме, достигают за период активного окисления величины 55%.

На рис. 26 приведены кинетические кривые для двух образцов АСД-4, окислявшихся водой при участии химического активатора в изотермическом режиме с использованием УЗ активации

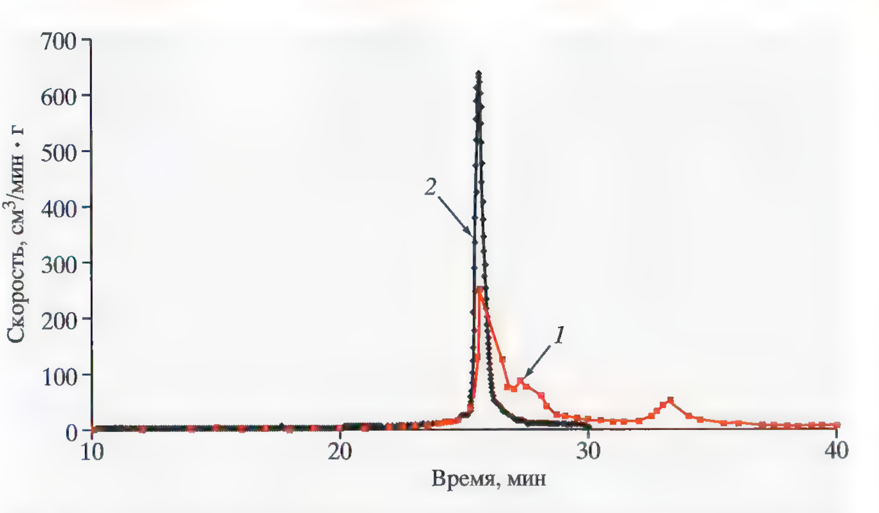



**Рис. 26.** Кинетические зависимости скорости образования водорода при окислении алюминия в присутствии буферного активатора: *1* – в изотермическом режиме при использовании УЗ активации; *2* – в адиабатическом режиме. Массовое соотношение $Al:H_2O$ – 1:11

и в адиабатическом режиме при одинаковых стартовых температурах.

Сравнение зависимостей между собой показывает, что оба процесса характеризуются одинаковыми периодами индукции. Тем не менее, отвод тепла от реактора, обеспечивающий изотермичность режима окисления, раньше замедляет скорость процесса окисления, и максимальная скорость выделения водорода (250 см³/мин · г), достигаемая в этом случае, меньше значения, достигаемого в адиабатическом режиме окисления (640 см³/мин · г). В противоположность этому, степень окисления алюминия за период активного окисления, наблюдаемая в изотермическом режиме, составляет 85%, а в адиабатическом режиме 53%. По-видимому, это является результатом того, что в адиабатическом режиме достигаются более высокие температуры реакционной смеси, содержащей, в том числе, и продукты окисления. Высокие температуры интенсифицируют процессы старения гелиевого осадка, что приводит к уменьшению его водопроницаемости. Как следствие, пик газовыделения, наблюдаемый при адиабатическом режиме, является узким, быстро затухающим. При этом достигаемая полная степень окисления металлического алюминия не превышает 65%, в то время как в изотермическом режиме она может быть близка к 100%.

Как отмечалось ранее, в изотермическом режиме УЗ активация наиболее эффективна при относительно низких стартовых



температурах процесса. Аналогичная картина наблюдается в режиме накопления тепла. При этом эффект УЗ активации проявляется в уменьшении периода индукции, а также на начальном этапе стадии активного окисления, пока температура реагентов остается ниже 85 °С – температуры, выше которой минимизируется активационное действие УЗ.

Микроскопический анализ показывает, что при адиабатическом режиме окисления образуются твердые наноразмерные продукты, которые по своей структуре аналогичны продуктам, наблюдавшимся в изотермическом режиме во время уже обсуждавшегося одновременного использования химической и УЗ активации (см. рис. 25). Этот факт демонстрирует возможное существование причинно-следственной связи между механизмом образования зародышей конденсации продуктов окисления, наблюдаемыми характерными размерами образующихся продуктов и скоростью протекания процесса окисления (подразд. 1.3.1).

***Изучение возможности управления процессом окисления при аккумуляции тепловой энергии химической реакции***

Весьма эффективным оказывается управление процессом окисления алюминия с использованием выделяющегося при окислении тепла, собираемого с помощью тепловых аккумуляторов. При этом реактор, аналогичный описанному выше и обладающий для увеличения эффективности теплосъема разветвленной внешней поверхностью, помещался в емкость, содержащую теплоаккумулирующий агент. В качестве теплоаккумулирующего агента использовались органические кислоты и парафины с температурой плавления от 30 до 60 °С. Выделение тепла в процессе окисления алюминия приводило к повышению температуры смеси реагентов и, соответственно, стенок реактора до температуры плавления теплоаккумулирующего агента. После достижения агентом температуры фазового перехода (плавления) осуществлялось накопление тепла в системе за счет плавления агента. Значение температуры стенок реактора несколько превышало температуру плавления агента и зависело от реализованной эффективности съема тепла теплоаккумулирующим агентом, в котором происходил фазовый переход, обеспечивавший отвод и накопление тепловой энергии. По мере замедления реакции окисления, вследствие вырабатывания алюминия и экранирующего действия твердых продуктов окисления, количество выделяющегося в реакции тепла уменьшалось, и температура реактора начинала поддерживаться за счет возвращения в реактор накопленной в тепловом аккумуляторе энергии, выделявшейся при кристаллизации теплоаккумулирующего агента.

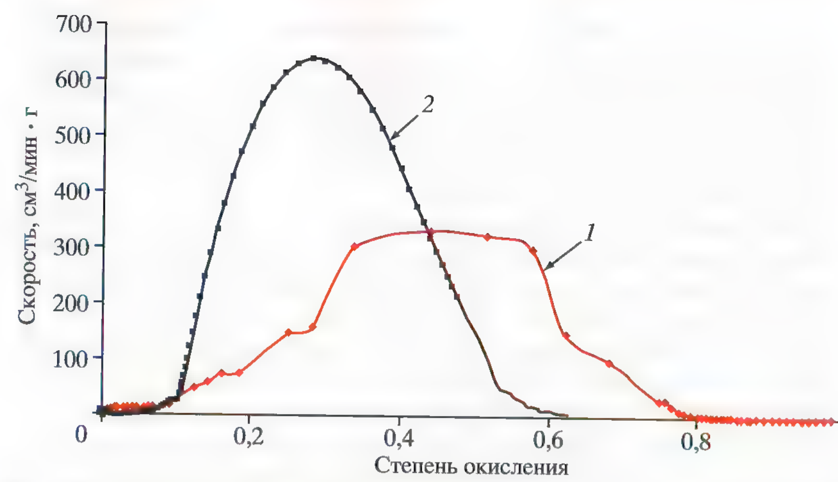



**Рис. 27.** Зависимость скорости образования водорода от степени окисления при использовании тепловых аккумуляторов. Соотношение $Al:H_2O$ – 1:3: *1* – использование тепловых аккумуляторов; *2* – адиабатический режим

Эксперимент начинался при комнатной температуре. Для теплоаккумулирующего агента с температурой плавления 60 °С температура в реакторе в процессе окисления алюминия не превышала 70 °С. Процесс окисления алюминия проводился с использованием химической активации при массовом соотношении реагентов $Al:H_2O$ – 1:3. Использование теплового аккумулятора приводит к значительному смещению начала стадии затухания процесса в область более высоких степеней превращения: 50% против 30% в адиабатическом режиме. Это позволило обеспечить степень окисления металлического алюминия 98,8% за все время окисления, равное 45 мин, или 75% за период активного окисления (рис. 27). Такое увеличение степени окисления металлического алюминия связано, по-видимому, с ограничением максимальной температуры реагентов. Это, как и в обсуждавшемся выше сравнении адиабатического и изотермического режимов окисления, уменьшает скорость старения геля гидроксида алюминия.

Предложенные активационные методики позволяют достигать практически полного окисления частиц микронного дисперсного алюминия АСД-4 водой при температурах ниже 100 °С. Наиболее значительные скорости выделения водорода и полнота окисления (около 100%) металлического алюминия микронных частиц алюминиевого порошка АСД-4 за время эксперимента достигаются: при совместном использовании химической и УЗ активации в изотермическом режиме окисления при стартовых температурах 20–40 °С; при одновременном использовании химической и тепловой (тепловые аккумуляторы) активации.



Оба вышеперечисленных режима позволяют ограничить рост температуры реагентов, возникающий вследствие тепловыделения реакции окисления, и, тем самым, уменьшить негативное влияние ускоряющегося при повышении температуры процесса старения (потери воды) золя твердых продуктов окисления, экранирующего окисляющуюся поверхность металла. Это позволяет, в частности, обеспечить большую полноту окисления частиц алюминиевого порошка за период активного окисления.

### *Изучение влияния мощности УЗ поля на процесс окисления алюминия в условиях накопления тепла*

Изучение влияния мощности УЗ поля проводилось в условиях накопления тепла, при этом использовался УЗ аппарат погружного типа с частотой 22 кГц. На рис. 28 показаны кинетические кривые скорости образования водорода в зависимости от питающей УЗ генератор электрической мощности, обеспечивающей различные мощности УЗ поля, вводимого в реактор (в % от максимальной мощности 100 Вт, потребляемой УЗ генератором). Отметим, что поскольку измерения собственно звуковой мощности не

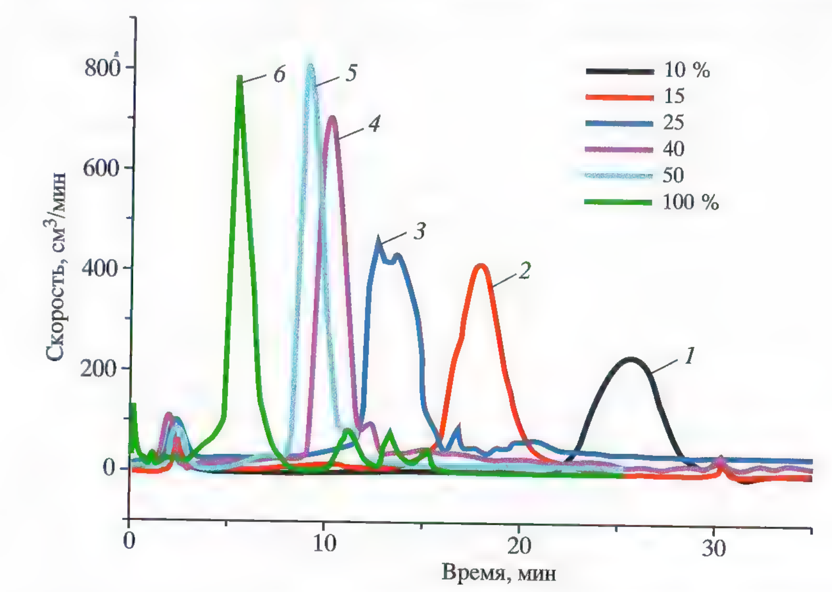



**Рис. 28.** Кинетические кривые скорости образования водорода, наблюдаемые при различных электрических мощностях, питающих УЗ генератор. Реакция проводилась в присутствии химического активатора CaO. Массовое соотношение $Al:H_2O$ – 1:22

производилось, то в первом приближении считали, что эта величина пропорциональна электрической мощности, потребляемой УЗ генератором. Приведенные данные показывают, что увеличение мощности, вводимой в реактор, приводит к:

– уменьшению продолжительности периода индукции;

– уменьшению продолжительности (ширины) максимума выделения водорода;

– увеличению скорости выделения водорода;

– увеличению степени конверсии металлического алюминия с 80% (при мощности 10%) до 100% (при более высоких мощностях);

– изменению формы кинетической кривой скорости выделения водорода.

С увеличением мощности УЗ поля наблюдаемые скорости нагрева и температуры реакционной среды становятся достаточно высокими, чтобы осуществить термическую активацию процесса окисления. Была предпринята попытка разделить влияние на процесс окисления термической активации и активационное действие других факторов УЗ поля (кавитация, интенсификация массопереноса, дробление твердых тел, расщепление молекул на радикалы, увеличение скорости пропитки жидкостью капиллярных структур). На рис. 29 приведены зависимости значений температур (начала и максимума газовыделения), при которых наблюдаются характерные точки кинетических кривых выделения

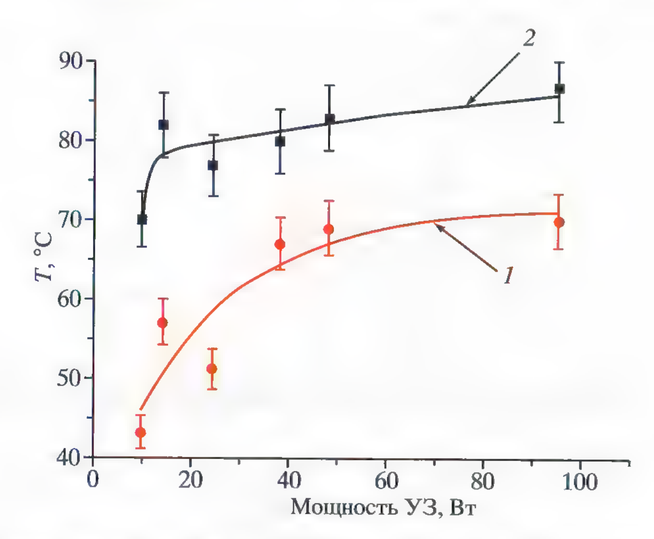



**Рис. 29.** Зависимость характеризующих процесс окисления алюминия температур от электрической мощности, питающей генератор УЗ поля: *1* – температура начала газовыделения; *2* – температура достижения максимума газовыделения. Окисление проводилось в условиях накопления тепла



Таблица 3

**Сравнительный анализ кинетических кривых газовыделения, наблюдаемых при окислении алюминия:**
**1 – в УЗ поле мощностью 25% в режиме накопления тепла;**
**2 – в изотермическом режиме ($T$ = 50 °С) без УЗ активации**

| Реакция | Время индукции, мин | Время достижения максимума скор., мин | Максимальная скорость газовыделения, см³/г · мин | Ширина на полувысоте пика скорости газовыделения, мин | Степень конверсии за 40 мин от начала эксперимента,% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 12 | 468 | 2 | 100 |
| 2 | 17 | 19 | 346 | 1,5 | 66 |

водорода для различных энергий активирующего УЗ поля. По оси ординат отложены значения электрической мощности, потребляемой УЗ генератором, которую в первом приближении можно считать пропорциональной генерируемой им мощности. Окисление проводилось в условиях накопления тепла.

Рис. 29 показывает, что при значениях мощности УЗ поля, превышающих примерно 50% от максимальной мощности УЗ генератора, характерные температуры имеют одинаковые значения, не зависящие от мощности УЗ. Следовательно, в этих условиях протекание реакции контролируется только температурой реагентов, а действие УЗ сводится в основном к нагреванию реакционной среды. Действительно, УЗ поле высокой мощности быстрее нагревает реакционную смесь до высоких температур, при которых эффективность собственно УЗ активации резко снижается (кавитация из газовой переходит в паровую). Фактически, в этих условиях работает термическая активация процесса. Это хорошо согласуется с понижением эффективности УЗ, наблюдаемым для реакций, протекающих в изотермическом режиме при высоких температурах [11].

В диапазоне мощностей от 10 до 50% на рис.29 наблюдается зависимость характерных температур от мощности УЗ и, следовательно, действие УЗ не обязательно сводится только к термическому нагреванию. В табл. 3 приведены параметры кинетических кривых, наблюдаемых при окислении алюминия с активацией УЗ полем мощностью 25% в режиме накопления тепла (1) и в изотермическом режиме при $T$ = 50 °С без УЗ активации (2). Значение температуры изотермического режима равно температуре начала стадии интенсивного окисления с УЗ активацией. Как видно из данных табл. 3, в УЗ поле период индукции сокращается, ско-

рость газовыделения и степень переработки за одно и то же время значительно увеличиваются. Следовательно, в диапазоне мощностей от 10 до 50% УЗ существенно активирует реакцию окисления и эта активация не является только термической.

### *1.3.3. Корреляция между формой кинетических кривых и структурой образующихся гидроксидов алюминия*

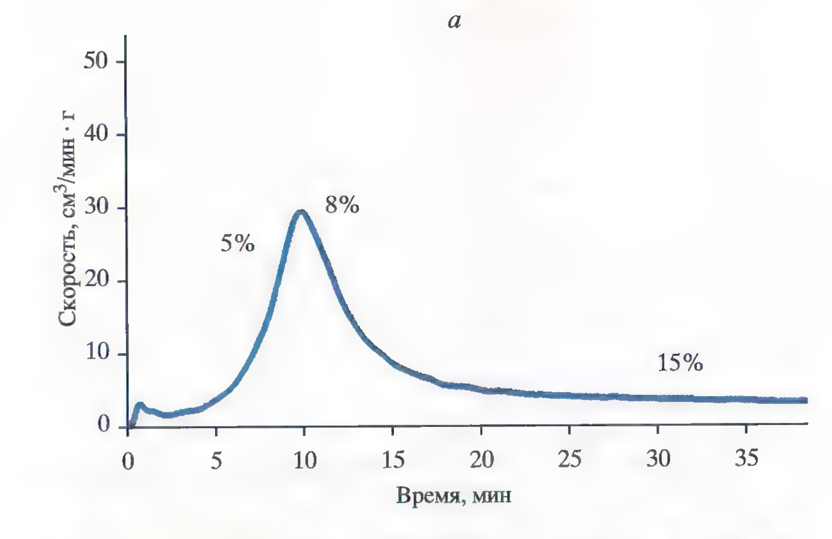
Если сопоставить структуру продуктов, образующихся в результате окисления алюминиевого порошка при различных параметрах процесса (способ активации, температура, соотношение реагентов и др.), и наблюдаемую форму кинетических кривых, а также скорости выделения водорода, то все исследованные процессы окисления можно условно разделить на три разные группы.

Для первой группы процесс окисления характеризуется кинетической кривой, имеющей единственный максимум газовыделения. При этом процесс практически останавливается после окисления относительно небольшого (до 30%) количества Al и далее протекает с крайне низкой скоростью – менее 1 $см^3/мин \cdot г$ (рис. 30, *а*). При таком протекании процесса образуются частицы, имеющие металлическое ядро и оболочку, состоящую из аморфного $Al(OH)_3$ толщиной до нескольких сот нм (рис. 30, *б*). Данные исследований, проводимых с помощью электронной микроскопии, показывают, что, по-видимому, аморфный $Al(OH)_3$ образуется на поверхности частицы путем непосредственного окисления металла в виде золя-геля и после высыхания имеет разветвленную ячеистую структуру с удельной поверхностью более 60 $м^2/г$ образца (110 $м^2/г$ гидроксида за вычетом массы алюминия).

Для второй группы процесс окисления характеризуется практически полным окислением металлического алюминия и наличием двух (а в некоторых случаях и трех) максимумов на кинетической кривой выделения водорода (рис. 30, *в*). Продуктами окисления в этом случае являются кристаллы плоской формы, совместно образующие слоевые структуры-кристаллы следующего уровня с характерными размерами несколько микрон (рис. 30, *г*).

Для третьей группы процесс окисления характеризуется быстрым (скорость окисления возрастает на 1–3 порядка по сравнению с первыми двумя случаями) и полным окислением металлического алюминия и кинетическими кривыми, имеющими единственный максимум газовыделения (рис. 30, *д*). При этом образуется наноразмерный гидроксид алюминия с размером частиц 20–150 нм и удельной поверхностью более 40 $м^2/г$ (рис. 30, *е*).





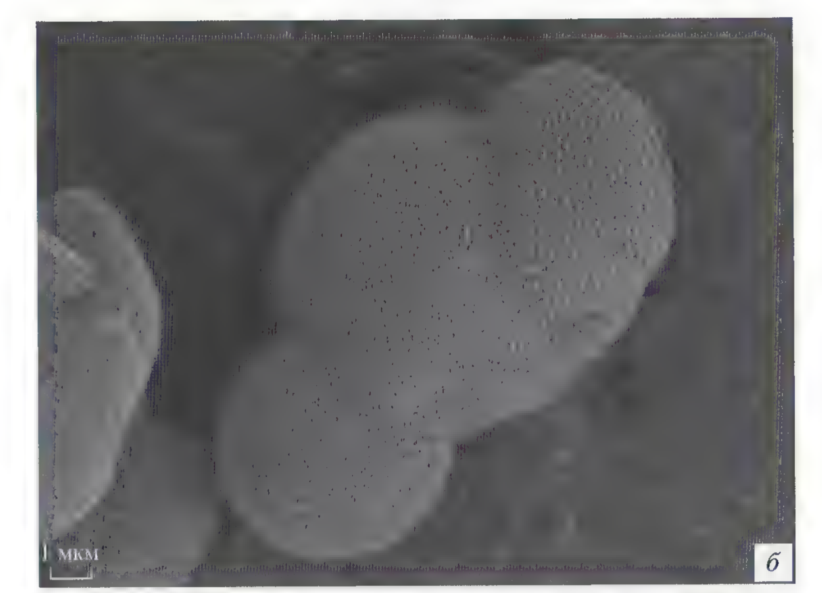




**Рис. 30.** Кинетические кривые выделения водорода (*а, в, д*) и электронно-микроскопические снимки твердых продуктов окисления (*б, г, е*); *а*), *б*) – изотермический режим окисления, стартовое значение pH = 7; *в*), *г*) – изотермический режим окисления, стартовое значение pH = 12,5; *д*), *е*) – близкий к адиабатическому режим окисления, стартовое значение pH > 12. Цифрами отмечена степень окисления алюминия

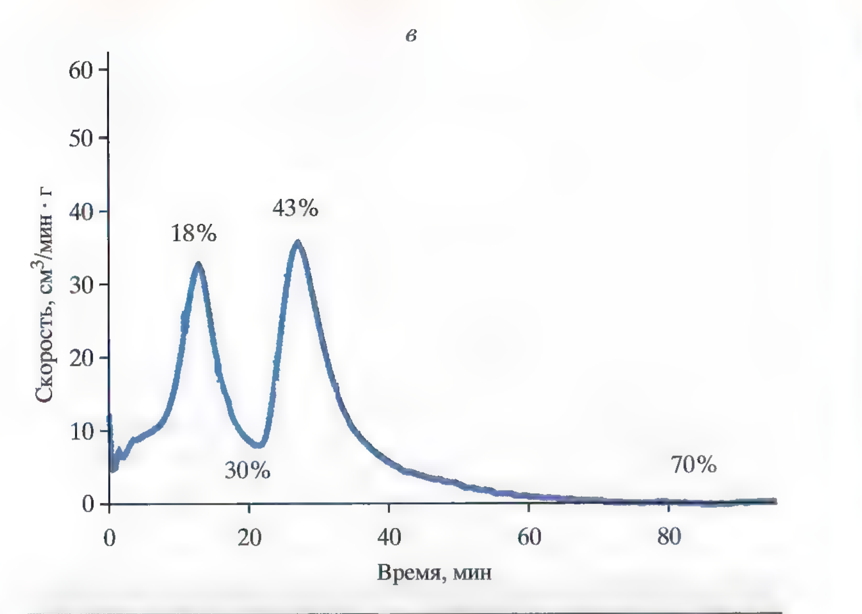






**Рис. 30** (продолжение)

Существование корреляции между скоростью окисления дисперсного алюминия и структурой образующихся продуктов дает возможность получения твердых продуктов окисления алюминия водой, имеющих заданный фазовый состав, пористую структуру и размер частиц, в том числе в нанометровом диапазоне. Таким



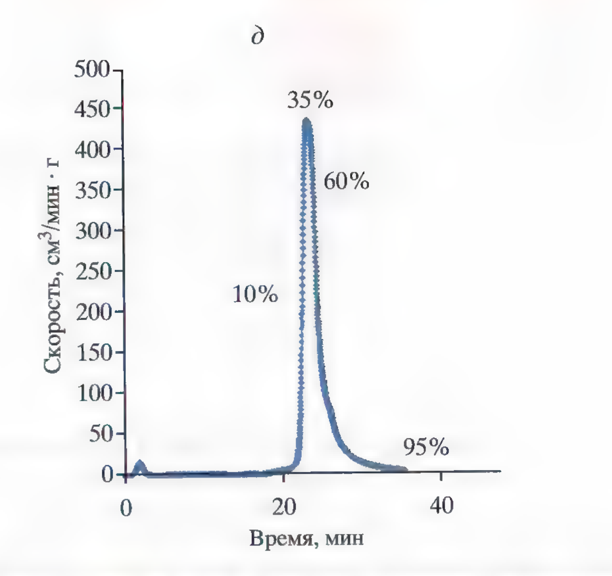






**Рис. 30** (окончание)

образом, появляется возможность повысить экономическую привлекательность использования процесса окисления дисперсного алюминия водой для энергетических целей и производства товарного водорода путем одновременного производства оксидов алюминия, обладающих повышенными потребительскими свойствами.

# 2

# Генераторы водорода на основе реакции окисления алюминия водой

## 2.1. Принципы создания генераторов водорода, использующих промышленные порошки алюминия

Анализ перспектив практического использования реакции окисления алюминия водой для получения товарного водорода показывает, что наиболее дешевым, доступным и технологичным сырьем для этих целей в настоящий момент являются дисперсные алюминиевые порошки типа АСД. Использование таких порошков позволяет наряду с производством водорода организовать одновременное производство пользующихся повышенным спросом оксидов алюминия, имеющих заданные параметры (чистота, фазовый состав, структура и размер частиц). В настоящем разделе описаны результаты, демонстрирующие возможности практического применения в генераторах водорода процесса окисления водой алюминиевых порошков. При проведении исследования внимание было сосредоточено на устройствах, обеспечивающих производство объемов водорода, достаточных для функционирования источников электроэнергии на основе водородно-воздушных топливных элементов малой и средней мощности (до 3 кВт). В пересчете на окисляющийся алюминий это соответствует скорости его окисления до 12 г/мин. Установки, относящиеся к данному диапазону мощности, широко востребованы, в том числе и в бытовой сфере. По этой причине обслуживание генераторов водорода во многих случаях будет производиться неквалифицированным персоналом. Это является дополнительным аргументом в пользу целесообразности выбора в качестве базового процесса низкотемпературного (<100 °С) окисления дисперсного алюминия жидкой водой, что должно обеспечить относительную безопасность эксплуатации, а также относительно низкую себестоимость данных генераторов водорода.



С другой стороны, если во главу угла ставится производство продуктов окисления алюминия, имеющих высокую чистоту, то такие “мягкие” условия окисления позволят минимизировать “загрязнение” продуктов.

При окислении алюминия водой выделяется тепло в количестве 16,3 МДж/кг Al, что составляет примерно 50% химической энергии, запасенной алюминием при его восстановлении. Эффективное использование этого тепла при температуре, не превышающей 100 °С, может, в принципе, заметно увеличивать КПД генератора водорода в целом. Естественно, что часть выделяющегося тепла должна быть направлена на обслуживание собственно установки, в том числе на термическую активацию процесса окисления. Остальное тепло может быть использовано, например, на обогрев в холодный сезон помещения, в котором установлено оборудование, и/или на обеспечение процесса водоподготовки. Для наглядности следует заметить, что на отопление 10 м$^2$ общей площади необходимо затратить ~ 0,5 кВт тепловой мощности. На 1 кг окисленного алюминия может производиться до 6 л дистиллированной воды (2,3 МДж/л).

Важным требованием к генератору водорода для источника электроэнергии является возможность производить газообразный водород с производительностью, определяемой потребностями этого источника. Если источник электроэнергии способен потреблять водород при давлениях, близких к атмосферному (например, ВВТЭ ТПЭ допускают работу при давлениях водорода от 0,6 до нескольких атмосфер), то такой источник электроэнергии может потреблять водород, генерируемый в управляемом процессе окисления дисперсного алюминия жидкой водой. В этом случае конструкция генератора водорода позволяет обойтись без дорогостоящих систем накопления, компримирования, хранения и редуцирования давления производимого водорода. В противном случае необходимым является использование ресиверов или буферных накопителей водорода.

Обязательными требованиями к реализуемому процессу окисления алюминия следует считать: возможность остановки процесса генерации водорода (процесса окисления металла) в случае прекращения потребления водорода источником электроэнергии и возможность повторного запуска генератора водорода после его остановки. Естественно, что данные операции должны быть реализованы с максимальной простотой.

Две принципиально различные схемы организации процесса окисления могут быть реализованы при конструировании генератора водорода.

Первая, когда жидкий окислитель (вода) с заданной скоростью подается в объем (картридж), в который заранее помещен порошок алюминия. Поскольку поверхность частиц алюминия,

покрытых изначально тонкой пленкой окиси и частично гидроокиси алюминия, является гидрофильной, то этот процесс нетрудно организовать таким образом, что жидкая вода будет смачивать порошок по заданному закону. Площадь контактирующей с водой поверхности порошка будет при этом увеличиваться, все большее число частиц будет вступать в реакцию и включаться в процесс выделения водорода, заменяя другие частицы, окислившиеся с течением времени. Задав закон движения фронта жидкой воды по картриджу, можно обеспечить необходимый для питания установок потребителя закон генерации водорода. С течением времени вода заполнит все пространство между частицами во всем объеме картриджа.

Вторая, когда производится периодическое внесение заданных порций алюминиевого порошка и воды в химический реактор

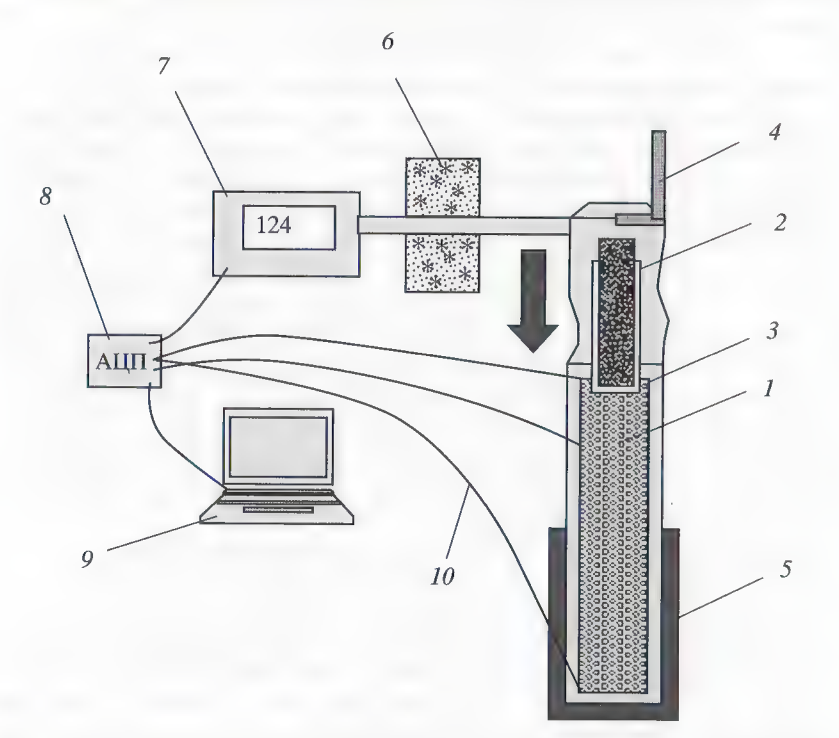



**Рис. 31.** Схема реактора, предназначенного для изучения протекания процесса окисления, реализующегося при порционной подаче жидкой воды в находящийся в избытке алюминиевый порошок: *1* – сосуд, содержащий воду; *2* – алюминиевый порошок; *3* – водонепроницаемый картридж; *4* – система, контролирующая перемещение картриджа; *5* – теплоизолятор; *6* – холодильник; *7* – измеритель газового потока; *8* – АЦП; *9* – компьютер; *10* – система измерения температуры в различных частях реактора



генератора водорода или периодическое внесение в реактор заданных порций предварительно приготовленной водной дисперсии алюминиевого порошка известного состава. При этом каждая последующая порция подается в реактор по мере окисления предыдущей. Отметим, что по ряду причин в данном случае разговор идет о соотношении реагирующих компонентов, близких к стехиометрическому [1].

В принципе в обеих схемах реализуется дискретное (периодическое) протекание процесса окисления. Однако оно может быть рассмотрено как квазинепрерывное при условии, что наблюдаемые колебания скорости образования водорода при переходе от окисления одной порции алюминия к другой могут быть легко сглажены с помощью ресиверов простейшей конструкции или буферных накопителей.

Специальные химические реакторы, имеющие различные конструкции, были разработаны для того, чтобы определить возможность использования двух, обозначенных выше, принципиально различающихся способов организации процесса окисления дисперсного алюминия. Схемы таких реакторов приведены

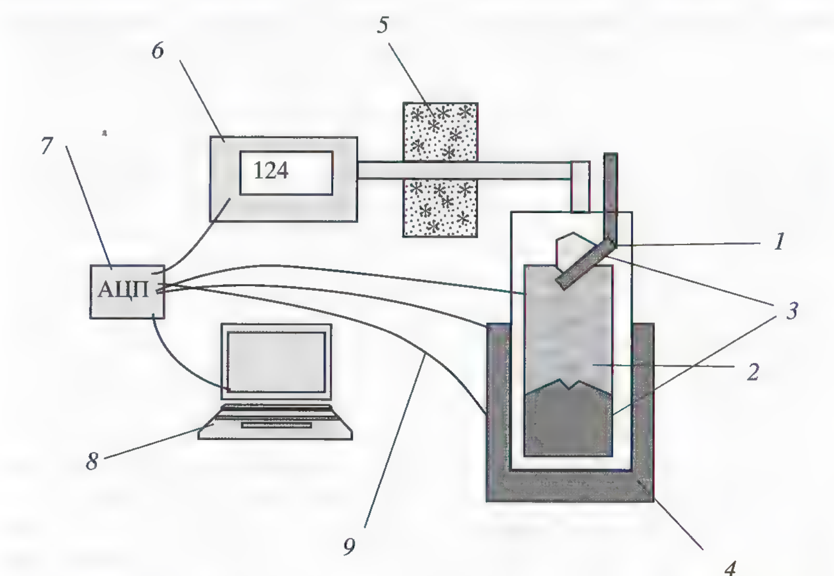



**Рис. 32.** Схема реактора, предназначенного для изучения протекания процесса окисления, реализующегося при порционной подаче алюминиевого порошка в находящуюся в избытке жидкую воду: *1* – система подачи образца; *2* – жидкий реагент (вода); *3* – твердый реагент (алюминий) и продукты его окисления; *4* – теплоизолятор; *5* – холодильник; *6* – измеритель газового потока; *7* – АЦП; *8* – компьютер; *9* – система измерения температуры в различных частях реактора

на рис. 31 и рис. 32. В обоих типах экспериментов была использована химическая (добавление CaO в количестве 5% от массы Al) активация процесса окисления алюминиевых частиц, которая реализовывалась в совокупности с термической активацией, протекавшей благодаря нагреву реагентов теплом, выделяющимся в химической реакции.

В установке первого типа, схема которой приведена на рис. 31, водопроницаемый картридж (*3*), содержащий дисперсный алюминий АСД-4 в смеси с химическим активатором процесса окисления, с помощью системы (*4*), контролирующей перемещение картриджа, постепенно (по заданному закону) погружался в реакционный сосуд (*1*), содержащий дистиллированную воду. Картридж представлял собой цилиндр длиной 10 см, содержавший 10 г алюминиевого порошка и опускавшийся в воду вертикально торцом вниз с заданным шагом подачи. Он имел эластичные стенки, компенсировавшие увеличение объема его содержимого в ходе химической реакции. Такое увеличение возникает в результате превращения алюминия в гидроксид алюминия, имеющий больший удельный объем. Внешняя поверхность картриджа была теплоизолирована, и реакция окисления протекала в адиабатических условиях. Конструкция реактора обеспечивала накопление тепла в объеме реактора, повышение температуры реагентов и, тем самым, создавала условия для термического ускорения химической активации процесса окисления. Таким образом, химическая активация использовалась одновременно с термической (физической) активацией. Обсуждаемая система представляет собой один из возможных вариантов реализации порционной подачи воды в находящийся в избытке алюминиевый порошок.

Для запуска процесса генерации водорода открытая поверхность картриджа приводилась в контакт с водой, которая при помощи капиллярных сил попадала внутрь картриджа. По мере погружения картриджа в воду увеличивался объем алюминиевого порошка, поверхность которого контактировала с жидкостью. Скорость погружения картриджа определялась скоростью генерации водорода. На рис. 33 показаны кинетические кривые скорости образования водорода и температуры реакционной смеси при пошаговом погружении картриджа. Первый контакт картриджа с водой привел к окислению 11% всей массы алюминия. После понижения скорости образования водорода до 100 $см^3$/мин картридж был перемещен в следующее положение, что привело к окислению еще 13% массы металла. Как следует из графика, последующие погружения картриджа в воду не приводили к заметному увеличению скорости выделения водорода, значения которой уменьшались раз от раза.



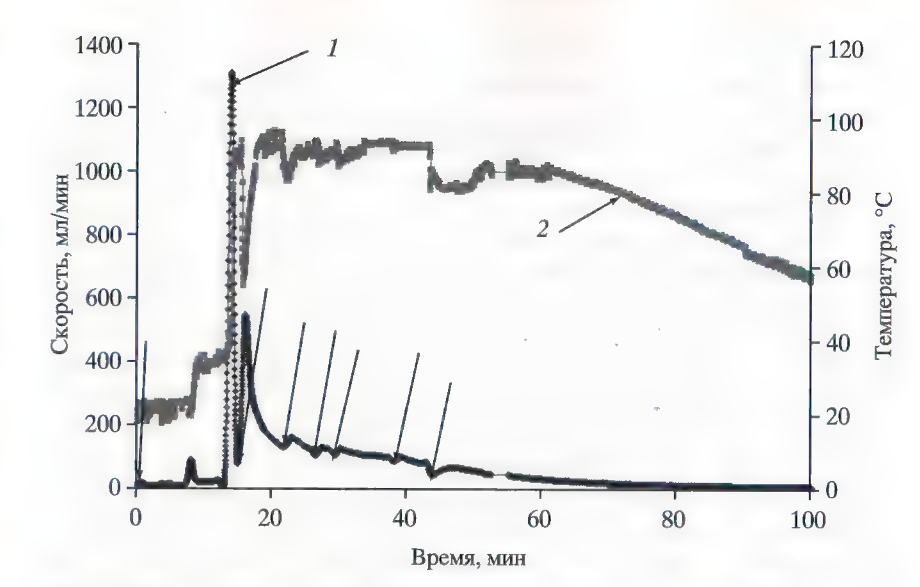



**Рис. 33.** Кинетические кривые скорости образования водорода (*1*) и значения температуры (*2*) в зоне реакции, наблюдаемые при пошаговом погружении картриджа с алюминиевым порошком в наполненный водой реактор с помощью системы, представленной на рис. 31. Стрелками показано время перемещения образца. Масса алюминиевого порошка в картридже 10 г. Процесс проводился с использованием химической активации

Суммарно за весь полный цикл работы картриджа в экспериментах данного типа реализовывался достаточно низкий процент (около 55%) окисления алюминия, находившегося в картридже. Драматическое уменьшение количества образующегося водорода, наблюдаемое начиная с третьей порции воды, свидетельствует о резком замедлении процесса его образования, и является результатом пассивации поверхности частиц порошка, находящихся вне контактирующей с жидкой водой части картриджа. Благодаря открытой пористости уже при поступлении первой порции воды в объем картриджа поверхность не смоченных жидкой водой алюминиевых частиц во всем объеме порошка вступает в контакт с водяными парами, пассивирующими поверхность частиц. Из данных рис. 33 следует, что период индукции, по истечении которого поверхность частиц начинает реагировать с жидкой водой с выделением поддающегося регистрации количества водорода, составляет 10–15 мин. За время около 20 мин в условиях эксперимента происходит пассивация не смоченной поверхности частиц парами воды. Рентгенофазовый послойный анализ содержимого картриджа после эксперимента показывает, что при переходе от слоя к слою степень окисления алюминиевых частиц изменяется. Если

в нижнем слое алюминий окислился практически полностью, то в верхнем слое окисляется примерно 20% металла. Характер кинетической кривой показывает, что останов процесса генерации водорода после подачи 4-й порции не будет вызывать затруднений, однако, для дальнейшей генерации водорода необходимо использование нового картриджа.

Эффект пассивации поверхности алюминиевых частиц парами воды является достаточно известным [1, 54]. В данном случае он усугублялся возникавшим в результате реакции окисления повышением температуры внутри картриджа до температуры кипения воды (100 °С), благодаря чему повышалось парциальное давление и реакционная способность паров воды, контактирующих с поверхностью алюминиевых частиц. Присутствие на алюминиевой поверхности гигроскопичных частиц окиси кальция еще более усиливало эффект ее пассивации парами воды. Этот эффект в большей или меньшей степени будет наблюдаться для всех типов Al порошков, окисляемых по обсуждавшейся выше схеме. Соответственно, он будет приводить к уменьшению скорости окисления алюминия по мере подачи в картридж новых порций воды.

Возможности альтернативной схемы организации процесса окисления диспергированного алюминия исследовались, в частности, с помощью установки, представленной на рис. 32. Порция воды (*2*), находящаяся при комнатной температуре, впрыскивалась с заданной периодичностью в адиабатический химический реактор. С помощью системы подачи (*1*) одновременно с водой в реактор подавался порционно (по 1 г) металлический алюминий (*3*) в смеси с химическим активатором (5% CaO). Массовое соотношение Al:$H_2O$ составляло 1:3. Каждая следующая порция металла реагировала в условиях не закончившегося процесса окисления предыдущих порций, а также присутствия и накопления в реакторе продуктов их окисления. Стартовая температура процесса для первой порции была комнатной (около 20 °С), для последующих порций температура увеличивалась практически до 100 °С за счет тепла, выделявшегося при окислении металла. Теплоотвод из реактора осуществлялся за счет испарения находящейся в избытке воды, которая после конденсации на холодильнике, очищающем образующийся водород от водяного пара, снова возвращалась в реактор.

На рис. 34 показаны кинетические кривые скорости образования водорода (кривая *1*) и изменения температуры в химическом реакторе (кривая *2*), наблюдаемые при реализации порционной подачи алюминиевого порошка в реактор, схема которого приведена на рис. 32. Период подачи реагентов составлял около 10 мин, что соответствовало падению скорости реакции до величины



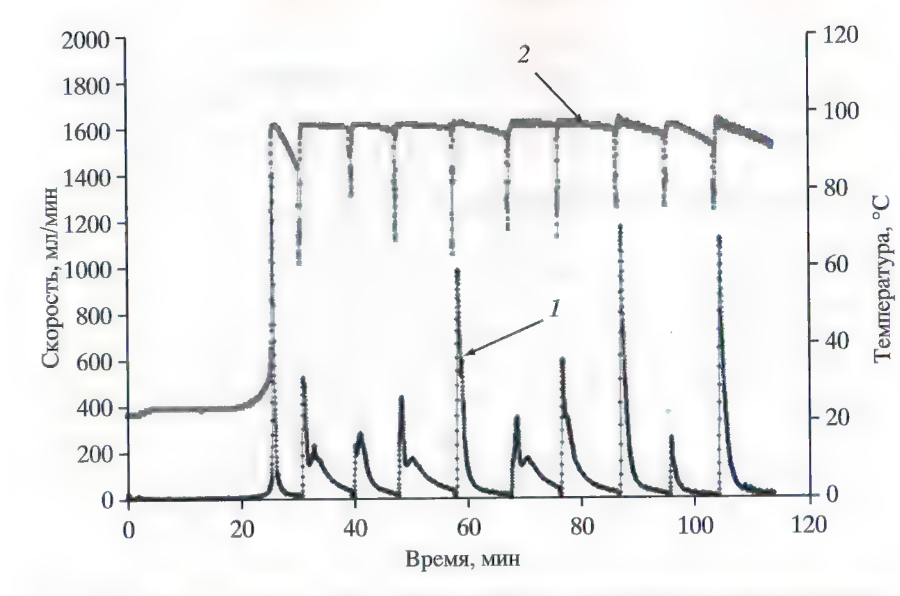



**Рис. 34.** Кинетические кривые скорости образования водорода (*1*) и изменения температуры в зоне реакции (*2*), наблюдающиеся при осуществлении порционной (масса 1 г) подачи алюминиевого порошка АСД-4 и воды в реактор. Соотношение Al:$H_2O$ – 1:3. Суммарное количество алюминия 10 г. Процесс проводился с использованием химической активации

меньше 100 $см^3$/мин. Величина периода индукции для первой порции порошка, реагировавшей в холодном реакторе, была ~ 22 мин и приближалась к нулевому значению для каждой последующей порции порошка благодаря высокой температуре реакционной смеси. Наблюдаемое уменьшение величины периода индукции являлось результатом термической активации системы в результате ее нагрева. При использованной схеме процесса окисления каждая порция металлического алюминия реагировала практически полностью. Общая степень окисления за время эксперимента составила 97%, а средняя скорость окисления алюминия – 0,1 г/мин (0,124 л $H_2$/мин).

Принцип организации процесса окисления, соответствующий второй схеме, может быть реализован различными способами. В частности, была разработана установка, обеспечивавшая использование для активации процесса окисления как УЗ, так и химической активации, или обеих активаций одновременно. В установке предварительно подготовленная порция водной суспензии помещалась в стартовый реактор. Для химической активации в суспензию добавлялся CaO (5% от массы Al порошка), для УЗ активации в стартовый реактор вместе с суспензией вводился кон-

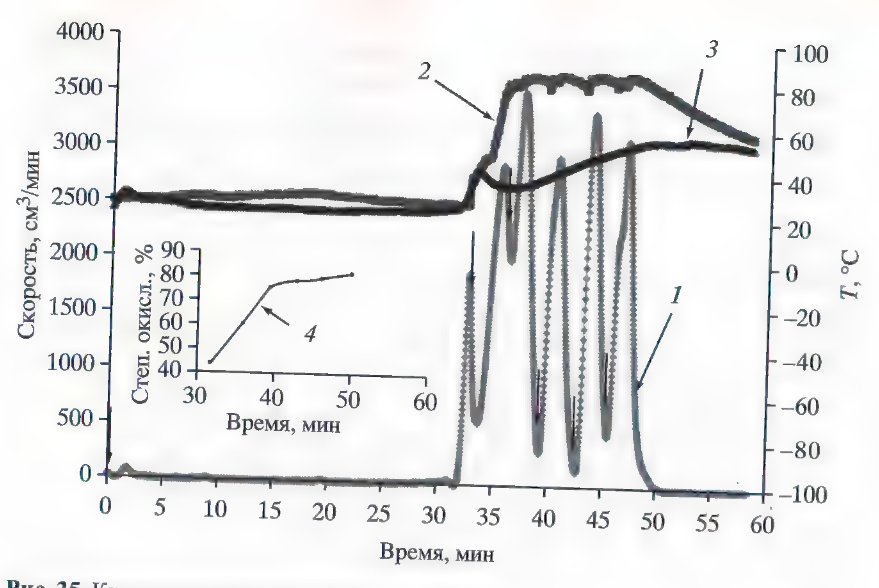



**Рис. 35.** Кинетические кривые скорости образования газообразного водорода (*1*); температуры в основном реакторе (*2*); температуры в стартовом реакторе (*3*). Кривая *4* (врезка) – процент алюминия, окисленного на момент внесения очередной порции реагентов, наблюдаемый при последовательной загрузке реагентов в стартовый реактор стартовой порции 5 г порошка АСД-4 и пяти последующих порций порошка массой по 5 г. Массовое отношение компонентов $Al:H_2O$ составляло 1:4. Вертикальные стрелки (33,3; 36,2; 39,5; 42,7 и 45,6 мин) – время перемещения реагентов в основной реактор. Процесс проводился с использованием химической активации

центратор УЗ колебаний аппарата с частотой 22 кГц. В стартовом реакторе производилась активация заданных порций водной суспензии алюминиевого порошка и протекала, в основном, реакция окисления алюминия. После прохождения скорости образования водорода через максимум реагенты с помощью специального поршня перемещались из стартового реактора в основной реактор, где происходило полное окисление и накопление твердых продуктов окисления.

На рис. 35 приведены кинетические кривые скорости образования газообразного водорода в результате химической активации процесса окисления. Каждая порция содержала 5 г АСД-4 + 0,25 г CaO. Массовое отношение реагентов $Al:H_2O$ составляло 1:4. После запуска окисления первой порции реагентов последующие порции подавались в стартовый реактор с интервалами около 3 мин и перемещались в основной в моменты времени, обозначенные вертикальными стрелками. Процесс выделения водорода в стартовом реакторе начинался при времени 31,9 мин



(период индукции для первой порции). Перемещение первой порции реагентов из стартового в основной реактор было проведено при времени 32,6 мин. Кривые *2* и *3* показывают изменение температуры в процессе окисления в основном и в стартовом реакторах соответственно.

Повышение температуры стартового реактора усиливает роль термической активации процесса окисления. Это приводит к тому, что продолжительность периода индукции для второй порции порошка сокращалась до нескольких минут. Окисление последующих порций приводит к дальнейшему повышению температуры обоих реакторов, которая достигает своего значения, определяемого возможностями системы охлаждения реакторов. Результатом нагрева являются, с одной стороны, уменьшение времени индукции процесса окисления, наблюдающееся для всех последующих порций реагентов, а с другой – понижение эффективности УЗ активации.

Анализ кинетических кривых, приведенных на рис. 35, показывает, что моментальная скорость выделения водорода колеблется в пределах 200–3500 нсм³/мин, а температура реакционной смеси в стартовом реакторе возрастает от 26,5 °С на момент старта процесса окисления до 40 °С на момент перемещения реагентов в основной реактор. Кривая *4*, показывающая процент металлического алюминия, окислившегося к моменту внесения очередной порции реагентов, демонстрирует, что от порции к порции этот процент увеличивается. Уже для пятой порции реагентов наблюдаются высокие (около 80%) степени окисления металла, внесенного ранее в реактор. Если данная зависимость остается справедливой для всех последующих порций реагентов, то при времени, примерно равном 100 мин, т.е. после 15–20 порций, может быть достигнута близкая к 100% степень окисления металла.

Как уже отмечалось, обсуждавшаяся выше установка с использованием стартового реактора была разработана также с целью применения ультразвуковой активации процесса окисления дисперсного алюминия. По сравнению с химической активацией, использующей CaO, УЗ активация имеет более продолжительный (до нескольких часов) период индукции. Однако УЗ способ активации становится востребованным, если одновременно с товарным водородом декларируется получение продуктов алюминия высокой чистоты. Использование УЗ позволяет избежать загрязнения продуктов окисления, как это происходит в случае химической активации. При УЗ способе активации уровень примесей в образующихся продуктах определяется, главным образом, чистотой применяемых реагентов (вода, алюминий), а при использо-

вании дистиллированной воды для большинства случаев только примесями, содержащимися в исходном алюминии.

Отметим, что данная установка была сконструирована с возможностью использования в ней стартовых реакторов различной производительности. Так, кроме стартового реактора, результаты испытаний которого приведены на рис. 35, в комплект установки входит стартовый реактор в 3–5 раз большей производительности.

Послойный анализ накапливавшихся в основном реакторе продуктов окисления, проведенный методами рентгено-фазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии, показал, что степень окисления алюминиевых частиц, фазовый состав, форма и размеры частиц образующихся твердых продуктов окисления, относящихся к различным подачам реагентов, являются близкими.

Рис. 36 демонстрирует кумулятивные кривые объема водорода, выделяющегося при окислении алюминия, реализуемом по вышеобсуждавшимся схемам с использованием химической активации (активатор CaO). Для удобства сравнения кривых, отли-

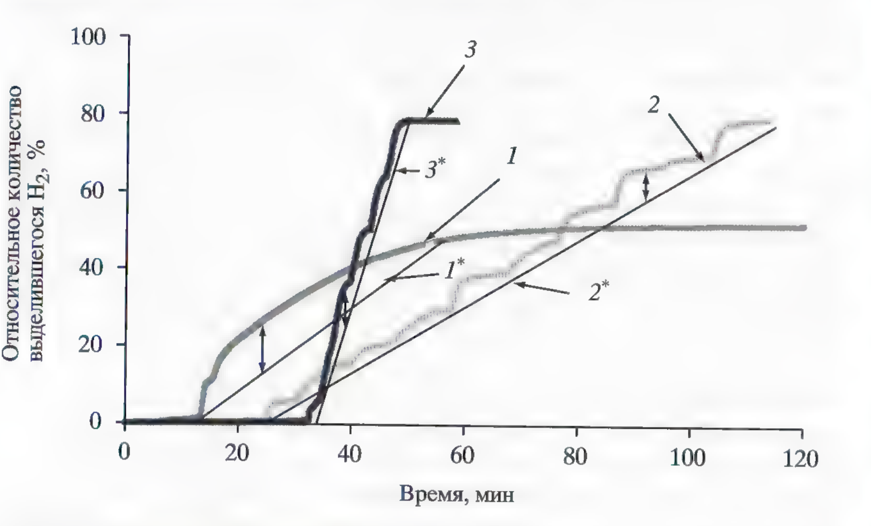



**Рис. 36.** Кумулятивные кривые относительного количества водорода, выделяющегося при окислении алюминия с использованием химической активации при: *1* – порционной подаче воды в картридж, наполненный алюминиевым порошком (всего 10 г), $V_{H_2max}$ = 12,4 л; *2* – порционной раздельной подаче алюминиевого порошка и воды в реактор со скоростью (1 порция (1 г Al)/10 мин, всего 10 г), $V_{H_2max}$ = 12,4 л; *3* – порционной подаче водной суспензии алюминиевого порошка с использованием стартового реактора со скоростью (1 порция (5 г)/3 мин, всего 30 г), $V_{H_2max}$ = 37,3 л; $V_{H_2max}$ – максимальное количество водорода, которое может быть получено при полном окислении металла



чающихся общим количеством участвовавшего в реакции алюминия, по оси ординат отложен процент выделившегося на данный момент водорода от максимального количества водорода, которое может быть получено при полном окислении металла. Возможные для каждого рассмотренного случая максимальные скорости потребления водорода определяются наклоном прямых 1*, 2*, 3*. Разность по оси ординат между этими прямыми и реальными кривыми выделения водорода равняется избыточному объему водорода, наблюдающемуся в системе в каждый момент времени.

Как следует из данных рис. 36 (кривая *1*), при реализации порционной подачи воды в картридж с алюминиевым порошком высокая скорость выделения водорода наблюдается в течение достаточно небольшого отрезка времени (около получаса). Этого времени может оказаться достаточно для подзарядки некоторых портативных устройств (например, мобильного телефона). При необходимости более продолжительной работы необходимым является последовательное использование нескольких картриджей. Существенный недостаток данной схемы реализации процесса окисления – низкая степень переработки металла.

Применение альтернативной схемы одновременной порционной подачи алюминиевого порошка и воды позволяет реализовывать генераторы водорода для источников тока в широком диапазоне мощностей – от нескольких десятков Вт до нескольких кВт. Так, на рис. 36 показана возможность реализации генератора водорода для источника тока мощностью ~ 10 Вт (кривая *2*). В этом случае порошок подавался порциями 1г с периодом 10 мин. Возможная скорость потребления водорода составляет ~ 100 мл/мин (наклон кривой *2**). Увеличение мощности источника тока может быть достигнуто как увеличением массы алюминиевого порошка, подаваемого в каждой порции, так и уменьшением периода порционной подачи. Подача 5 г алюминиевого порошка через каждые 3 мин (кривая *3*) позволяет получать водород со скоростью, достаточной для питания топливного элемента мощностью порядка ~ 200 Вт.

Таким образом, результаты данных экспериментов показывают, что, несмотря на относительно большую сложность практической реализации, вторая схема порционной загрузки, в которой алюминиевый порошок совместно с находящейся в избытке водой подается порциями в реактор генератора водорода, во многих случаях представляется более предпочтительной. Такую схему следует использовать, если генератору водорода предстоит работать длительное (более часа) время. Способ обеспечивает быстрое и близкое к 100% окисление алюминиевого порошка жидкой

водой. Продолжительность останова процесса генерации водорода определяется средним размером окисляемых алюминиевых частиц.

Основным недостатком обсуждаемых методов активации процесса окисления дисперсного алюминия является наличие периода индукции (20–30 мин для химической активации и до нескольких часов при УЗ активации) для первой порции реагентов, однако при длительной работе генератора его наличие может оказаться несущественным.

## 2.2. Алюмо-водные микрогенераторы водорода, использующие активированный сплавами алюминий

В ОИВТ РАН разработаны прототипы источников тока мощностью 2 Вт для зарядки мобильных телефонов, принцип действия которых основан на использовании водородно-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ВВТЭ ТПЭ). Источником водорода является реакция (2) (подразд. 1.1) алюминия с водой, которая осуществляется в алюмо-водном микрогенераторе водорода.

Микрогенератор водорода (МГВ) представляет собой устройство, состоящее из картриджа и ответной части, закрепленной на стеке топливных элементов. Картридж состоит из двух частей:

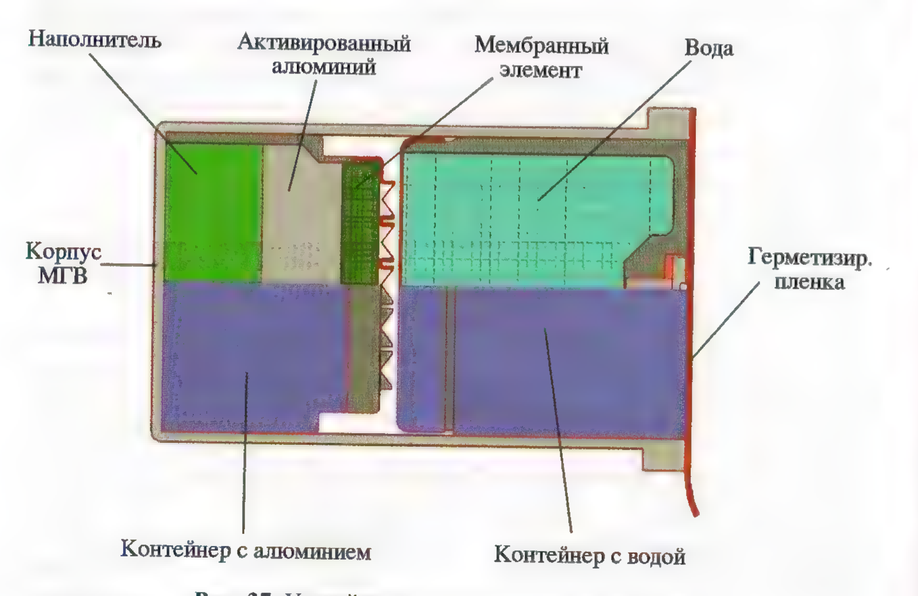



**Рис. 37.** Устройство алюмо-водного картриджа



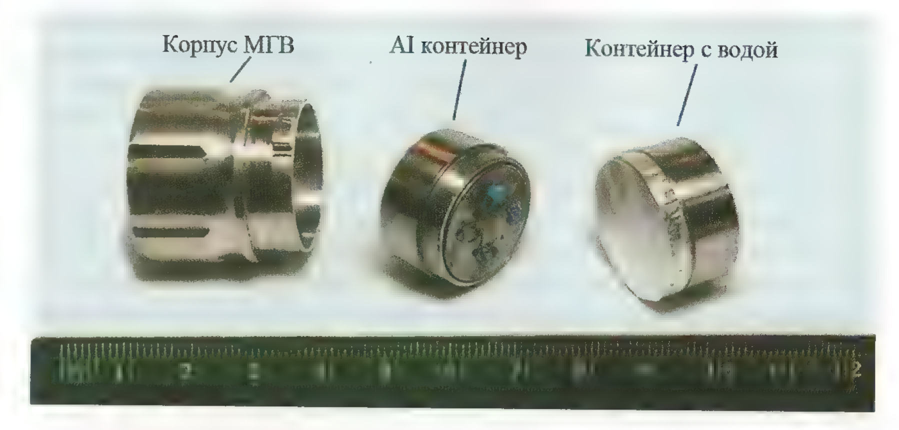



**Рис. 38.** Внешний вид деталей макета алюмо-водного МГВ

контейнера с водой и контейнера с водородгенерирующим веществом (активированным алюминием), помещенных в герметичный корпус (рис. 37 и 38). Корпус загерметизирован пленкой, снимаемой перед использованием картриджа. Вода находится в специальных влаговпитывающих материалах, расположенных в контейнере. Активированный алюминий находится в виде порошка. Обе части разделены мембранным элементом, имеющим заданную пористую структуру. На пути выхода водорода расположены водоудерживающие сепараторы для удерживания конденсата, уносимого из картриджа вместе с водородом.

В режиме хранения контейнеры с реагентами разделены специальной влагонепроницаемой перегородкой во избежание контакта алюминия с водой или ее парами. При установке картриджа в источник тока контейнер с водой вдавливается внутрь картриджа, перегородка разрывается, и вода начинает поступать к реагенту с определенной скоростью, которая и определяет производительность МГВ. Скорость поступления воды определяется разностью потенциалов массопереноса (в простейшем случае, разностью капиллярных давлений) пористых сред в обеих частях картриджа. Она зависит от ряда факторов, в том числе: давления сжатия, длины пути воды, пористой структуры и площади открытой поверхности мембраны (площади контакта), температуры и др. После приведения в контакт воды и реагента начинается реакция окисления алюминия и выделяется водород.

Номинальная скорость выделения водорода задается конструктивно (площадью контакта, введением влагопроводящих компонентов и др.). Однако первоначальная скорость образования водорода всегда оказывается выше номинальной за счет первой

порции воды, попадающей в активную массу при сжатии. Образующийся при этом водород с повышенным давлением обеспечивает первичную продувку водородом ВВТЭ ТПЭ, необходимую для удаления воздуха из рабочих полостей при запуске источника тока.

За счет мембранного элемента в МГВ реализована способность к авторегулированию. При отсутствии потребления водорода его давление в алюминиевом контейнере повышается и выдавливает из него воду. Вода сохраняется в порах мембранного элемента, но перестает поступать к алюминию за счет капиллярных сил. Причем, в случае мембраны с большим давлением точки пузырька водород не проходит через мембрану насквозь в контейнер с водой и остается запертым в зоне реакции. По мере истощения остатков воды в активной зоне реакция останавливается, и рост давления водорода прекращается.

Важнейшими выходными характеристиками МГВ являются его номинальная производительность и энергоемкость. Производительность МГВ задается требуемой мощностью источника тока и должна быть на уровне 11–15 мл/Вт · мин в зависимости от напряжения и КПД топливного элемента. Энергоемкость МГВ регулируется количеством закладываемого в картридж алюминия и составляет 1,3–1,8 Вт · ч/г алюминия, т.е. также зависит от эффективности работы ТЭ. Например, для зарядки полностью

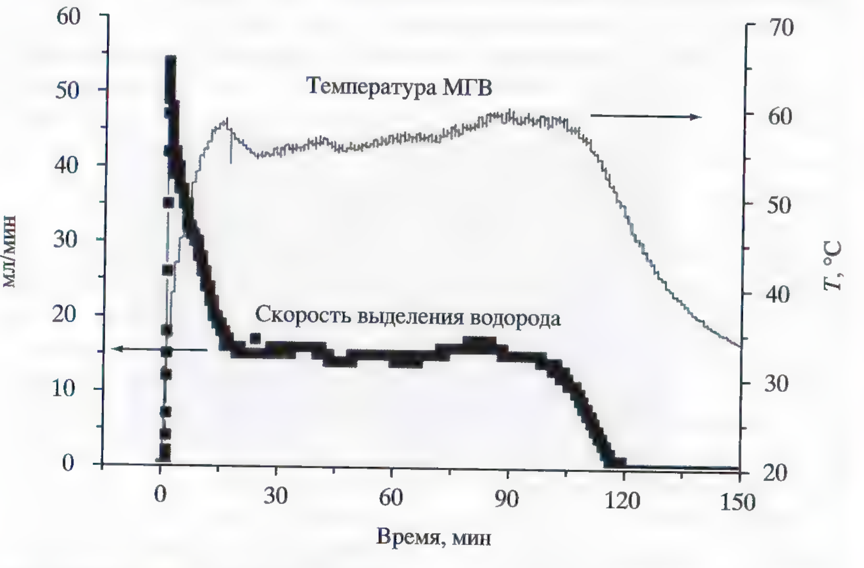



**Рис. 39.** Скорость выделения водорода (в мл/мин) при нормальных условиях и температура в МГВ в процессе его работы



разряженного аккумулятора мобильного телефона требуется 3–4 Вт · ч, т.е. картридж должен содержать 2–3 г Al.

Параметры работы микрогенератора представлены на рис. 39. В картридж закладывалось 1 г активированного алюминия и 4 мл дистиллированной воды. В начале реакции скорость возрастает, что связано с поступлением первой порции воды в зону реакции. Затем наблюдается равномерная скорость выделения водорода в течение часа (в среднем 15 мл/(г · мин)), что достаточно для питания ВВТЭ ТПЭ мощностью 1 Вт. Постоянная скорость выделения водорода обеспечивается специальным мембранным элементом, имеющим пористую структуру и пропускающим воду с определенной скоростью.

По стехиометрии реакции (2) (подразд. 1.1) на 1 г алюминия требуется 2 г воды. Однако реально часть воды расходуется не на реакцию, а впитывается в продукты реакции, задерживается в пористых материалах, испаряется вместе с отходящим водородом. Поэтому требуется закладывать большее количество воды, чем по стехиометрии. Экспериментально было установлено, что в принятой конструкции на 1 г алюминия требуется закладывать 4 г воды. Из исследования баланса воды на реакцию, впитывание, испарение следует, что около 5% воды уносится с водородом, 50% воды идет на реакцию, около 45% впитывается в продукты реакции и остается в пористых материалах картриджа.

# 3

# Алюмо-водородные источники тока для портативных устройств

## 3.1. Концепция создания портативных источников тока

Концепция разработанных портативных источников тока на основе топливных элементов и микрогенераторов водорода, принятая в ОИВТ РАН [55–62], основывается на следующих положениях:

1. Восстановление водорода из воды организуется в микрогенераторе водорода, встроенном в источник тока и соизмеримом с остальными компонентами устройства.

2. Основным элементом МГВ является безопасный при хранении, легко сменяемый и дешевый картридж, содержащий необходимое количество алюминия и воды. Картридж должен иметь минимальный объем, быть надежным и простым в эксплуатации.

3. Производство необходимого количества водорода должно осуществляться главным образом в момент его потребления и являться безопасным для здоровья человека процессом по используемым исходным реагентам и продуктам реакции.

4. Для портативных источников тока оптимально использование ВВТЭ ТПЭ. Это позволяет добиться компактности устройства и удобства его эксплуатации. Нет необходимости в поддержании высокой температуры или использовании жидких электролитов, как в случае твердооксидных, фосфорнокислых или щелочных ТЭ.

5. Дизайн устройства должен предусматривать возможность естественной конвекции воздушных электродов топливного элемента, чтобы не было необходимости в использовании вентиляторов или насосов (“свободнодышащие катоды”).

6. Габариты и общее число ВВТЭ должны определяться мощностью потребляющего энергию устройства и минимально необходимым напряжением, обеспечивающим высокий КПД его преобразования.



7. Согласование суммарного напряжения ТЭ с потребителем производится с помощью компактного электронного преобразователя напряжения (DC/DC преобразователя).

Оценим потенциальную удельную энергоемкость системы “алюминий–водород–топливный элемент”. Из уравнения реакции (2) следует, что массовая доля водорода относительно массы смеси алюминия и воды составляет 3,7%. Обозначим суммарную массу реагентов (массу алюминия и воды) за $M_р$. Тогда масса получаемого водорода $M_р \cdot 3{,}7\%$.

Водород при окислении дает 120 МДж/кг (LHV, низшая теплота сгорания).

КПД топливного элемента, преобразующего энергию окисления водорода в электрическую энергию, примем равным 40% (относительно LHV).

Обозначим массу всего устройства $M_у$, массу деталей генератора водорода $M_г$, массу топливного элемента $M_{ТЭ}$,

$$M_у = M_р + M_г + M_{ТЭ}.$$

Тогда максимальная удельная энергоемкость системы “алюминий–водород–топливный элемент” составит

$$(M_р \cdot 3{,}7\% \cdot 120 \text{ МДж/кг} \cdot 40\%)/M_у =$$
$$=1{,}776 \text{ МДж/кг} \cdot M_р/M_у = 493 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг} \cdot M_р/M_у.$$

Таким образом, в предельном случае, когда масса реагентов, запасенных в устройстве, много больше массы топливного элемента и деталей МГВ, удельная энергоемкость стремится к 493 Вт · ч/кг. Энергоемкость литий-ионных батарей составляет 110–180 Вт · ч/кг. Таким образом, предлагаемая схема источников тока потенциально имеет преимущество по энергоемкости перед существующими аккумуляторами. С учетом концепции хранения водорода в легко сменяемых алюмо-водных картриджах, технико-экономическая эффективность алюмо-водородных систем по сравнению с литий-ионными батареями становится еще больше. Кроме того, по сравнению с разрабатываемыми источниками тока на метанольных и боргидридных топливных элементах, алюмо-водородная схема представляется более безопасной для гражданского применения.

На рис. 40 представлены фотографии экспериментальных образцов источников тока, разработанных в ОИВТ РАН в 2006 и 2008 гг., включающие алюмо-водный МГВ и батарею ВВТЭ ТПЭ.

Для повышения эффективности работы разработанного портативного источника тока в его состав введен металлогидридный буферный накопитель водорода (БНВ), который поглощает водород при его избыточном выделении из МГВ и отдает его при







**Рис. 40.** Экспериментальные образцы портативных источников тока



недостатке водорода для питания ВВТЭ ТПЭ. Следующие подразделы посвящены результатам работ по совершенствованию схемных и конструктивных решений генераторов водорода, буферного накопителя водорода и источника тока в целом.

## 3.2. Разработка источника тока с буферным накопителем водорода

Одной из проблем, возникающих при использовании МГВ, являются недостатки системы, не позволяющие проводить тонкое регулирование скорости реакции. Относительно простое регулирование решается путем введения специальной мембраны между алюминиевой и водной частями устройства [59, 62]. При увеличении давления водорода в алюминиевой части до критического уровня мембрана перестает пропускать воду, реакция останавливается. При снижении давления водорода при его потреблении вода снова начинает поступать к алюминию. Однако при таком способе регулирования можно обеспечить только некую среднюю скорость реакции. Но самое главное, наблюдается снижение выхода водорода вследствие пассивации алюминия при длительном хранении картриджа после контакта с водой.

Повышение эффективности работы МГВ и источника тока в целом может быть достигнуто при введении в систему буферного накопителя водорода на основе гидридообразующих сплавов [63, 64]. В этом случае при скорости выделения водорода, превышающей скорость его потребления в топливном элементе, или вообще при отключении потребителя тока излишки водорода будут абсорбироваться сплавом, а затем газ, накопленный в гидридной форме, может быть использован при последующей работе ВВТЭ.

Требования, которым должен удовлетворять металлогидридный буферный накопитель водорода (БНВ), определяются параметрами генерирования водорода в МГВ и его потребления в ВВТЭ ТПЭ и могут быть сформулированы в следующих пунктах:

1. Равновесное давление абсорбции водорода сплавом при комнатной температуре (300 К) должно быть не выше 3 атм (абсолютных). Превышение этого значения может привести к разгерметизации системы.

2. Выделение водорода из гидридной фазы должно происходить при давлении не ниже 0,6 атм при комнатной температуре. При более низких величинах наблюдается значительное падение мощности ВВТЭ ТПЭ.

3. Используемый сплав должен обеспечивать высокую скорость абсорбции и десорбции водорода (выделение водорода из МГВ происходит со скоростью до 6 л/ч · г алюминия) и сохранять емкостные и кинетические параметры накопителя при работе в среде влажного водорода и в присутствии небольших примесей воздуха.

В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют сплавы из семейства $LaNi_5$. Однако наличие воздуха и воды отрицательно сказывается на работоспособности материала при циклическом проведении процессов абсорбции и десорбции водорода [65–67]. Уменьшить влияние этих примесей позволяет введение в состав сплава алюминия [68], а частичное замещение никеля кобальтом приводит к уменьшению гистерезиса при образовании и разложении гидридной фазы [69]. Вследствие этого для реализации поставленной задачи была выбрана группа сплавов общего состава $LaNi_{4,5-x}Al_xCo_{0,5}$, с которыми были проведены работы по ресурсным испытаниям с использованием влажного водорода, оптимизации состава сплава для использования в конкретном устройстве и испытания работоспособности комплекса МГВ–БНВ–ВВТЭ ТПЭ. Результаты данных исследований приводятся ниже.

Гидридообразующие сплавы для экспериментальных исследований готовили электродуговой плавкой чистых металлов-компонентов в инертной атмосфере с последующей трехцикловой активацией методом абсорбции-десорбции в среде очищенного водорода при давлениях до 50 атм. Последующие 10 циклов активации проводились при давлениях, близких к равновесным (абсорбция при 4 атм, десорбция при 1 атм).

### *3.2.1. Испытания металлогидридного сплава и БНВ на его основе*

Ресурсные испытания гидридного накопителя были проведены на двух сплавах: $LaNi_{4,42}Al_{0,08}Co_{0,5}$ (далее – сплав 1) и $LaNi_{4,2}Al_{0,3}Co_{0,5}$ (сплав 2). На рис. 41 показаны изотермы абсорбции и десорбции водорода данными сплавами (зависимости равновесного давления водорода над сплавом от содержания в них водорода; верхняя кривая (*1*) соответствует давлению при абсорбции, нижняя (*1′*) – при десорбции). Для сплава 1 изотерма получена при 30 °С, для сплава 2 – при 30 и 50 °С.

Жесткие ограничения рабочего давления в экспериментальной установке (не выше 4 атм) не позволили реализовать максимальную сорбционную емкость гидридообразующих сплавов,



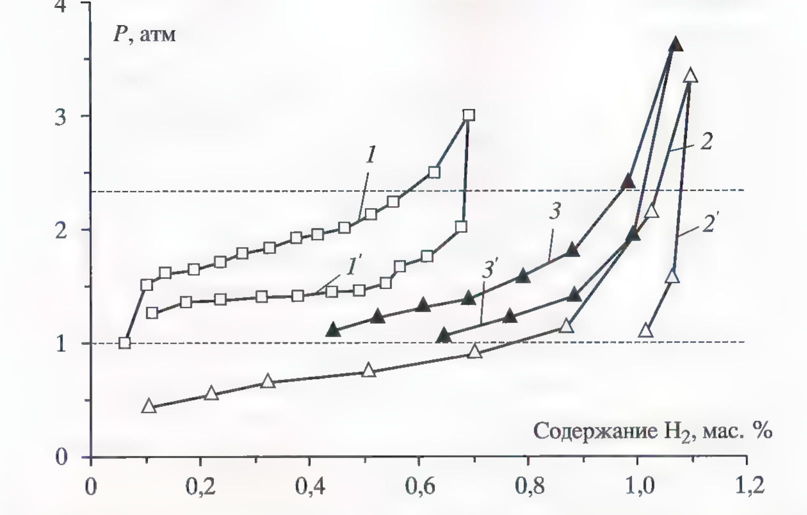



**Рис. 41.** Изотермы абсорбции и десорбции водорода сплавами: *1* – сплав 1 ($T$ = 30 °С); *2* – сплав 2 ($T$ = 30 °С); *3* – сплав 2 ($T$ = 50 °С). Штриховые линии показывают рабочий диапазон давления $H_2$ при ресурсных испытаниях сплава 2

определенную в процессе предварительной активации и составляющую около 1,4 мас.% для всех изученных образцов [70].

Условия экспериментов при ресурсных исследованиях сплавов в цикле “сорбция-десорбция” водорода отражены в табл. 4 (водород подавался от электролизера).

Данные температуры были выбраны для приближения условий опыта к условиям работы сплава вместе с ВВТЭ ТПЭ (температура ВВТЭ ТПЭ в рабочем состоянии 35–45 °С; сплав находится в тепловом контакте с батареей). Однако в этих условиях сплав 2 может работать в небольшом диапазоне своей емкости (см. рис. 41).

На рис. 42 показаны зависимости сорбционной емкости сплавов от количества циклов абсорбции/десорбции в атмосфере водорода с относительной влажностью 40–85% и содержанием воздуха в 2 об.%.

Таблица 4

**Рабочие параметры ресурсных испытаний сплавов**

| Номер сплава | Параметр абсорбции | Параметр десорбции |
|---|---|---|
| Сплав 1 | 20 °С; 3 атм | 30 °С; 1 атм |
| Сплав 2 | 30 °С; 2,3 атм | 50 °С; 1 атм |

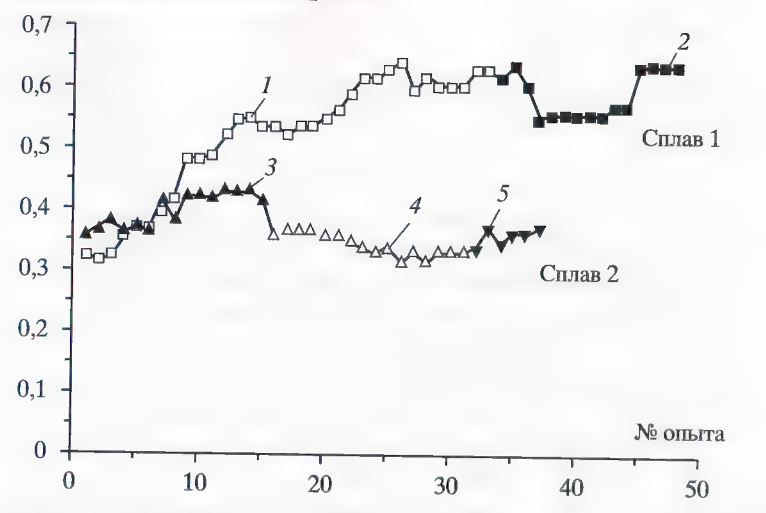



**Рис. 42.** Зависимость сорбционной емкости гидридообразующих сплавов от количества циклов абсорбции/десорбции в атмосфере водорода: *1* – отн. вл. 40%; *2* – отн. вл. 85%; *3* – отн. вл. 85%; *4* – сухой водород + 2% об. воздуха; *5* – отн. вл. 85% + 2% об. воздуха

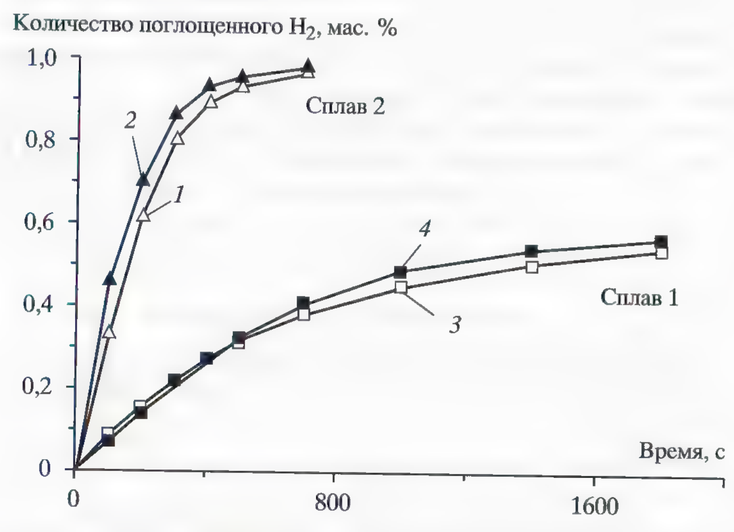



**Рис. 43.** Кинетика поглощения сухого водорода (3 атм; 20 °С) сплавами до и после ресурсных испытаний на влажном водороде после циклов адсорбции/десорбции: *1* – после опыта № 1; *2* – после опыта № 38; *3* – после опыта № 10; *4* – после опыта № 45



Заметное увеличение сорбционной емкости для сплава 1 после первых 20 циклов, видимо, является результатом недостаточной предварительной активации сплава. При этом, как видно из данных рис. 42, повышенная влажность водорода не сказывается ни на емкостных характеристиках сплавов, ни на кинетических параметрах их взаимодействия с водородом (рис. 43). Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать выбранные материалы как пригодные для применения в качестве промежуточного накопителя влажного водорода в системе питания топливного элемента.

Как уже отмечалось выше, важным требованием к гидридообразующему материалу в системе МГВ–БНВ–ВВТЭ ТПЭ является жесткое ограничение по давлению поглощения (3 атм) и выделению (0,6 атм) водорода. Заложенные параметры позволяют, с одной стороны, предотвратить разгерметизацию устройства, а с другой – обеспечивают возможность использования всего объема выделенного и накопленного водорода топливным элементом (при рабочих температурах до 45 °С).

Как видно из данных рис. 43, сплав 1 имеет слишком медленную скорость поглощения водорода в рабочем интервале давлений, что, видимо, объясняется высоким давлением абсорбции. Сплав 2, напротив, имеет слишком низкое давление десорбции. Оптимальным для работоспособности системы МГВ–БНВ–ВВТЭ ТПЭ может быть материал с промежуточным (по отношению к сплавам 1 и 2) значением равновесного давления. Варьирование этого параметра было проведено путем изменения содержания в сплаве алюминия, введение которого, как известно, приводит к снижению равновесного давления водорода в реакции гидридообразования.

В результате проведенной оптимизации был выбран сплав 3 состава $LaNi_{4,3}Al_{0,2}Co_{0,5}$, изотерма “давление–состав” для которого приведена на рис. 44. При испытании выбранного сплава в комбинации с топливным элементом при 45 °С наблюдалась десорбция 95% поглощенного водорода (до поглощения была проведена полная десорбция).

Для оценки работоспособности БНВ в комплексе с алюмоводным генератором водорода в МГВ было внесено 1,2 г активированного алюминия, а в ячейку загружено 12,29 г гидридообразующего сплава $LaNi_{4,3}Al_{0,2}Co_{0,5}$. Из сплава, прошедшего предварительную активацию водородом, остаточный водород удалялся методом вакуумной экстракции, и ячейка термостатировалась при температуре 30 °С. В процессе эксперимента проводилась регистрация количества водорода на выходе из генератора и давления в системе. Выделение водорода из МГВ протекало с

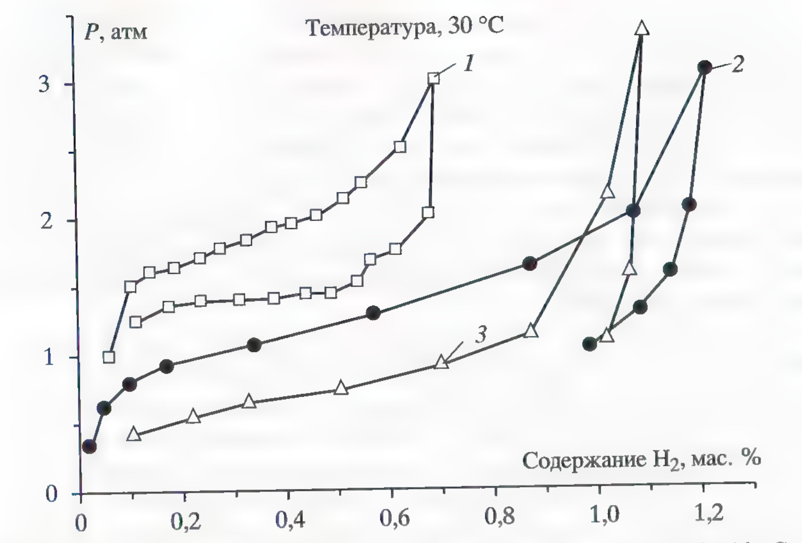



**Рис. 44.** *P–C* диаграмма сплавов: *1* – $LaNi_{4,42}Al_{0,08}Co_{0,5}$; *2* – $LaNi_{4,3}Al_{0,2}Co_{0,5}$; *3* – $LaNi_{4,2}Al_{0,3}Co_{0,5}$

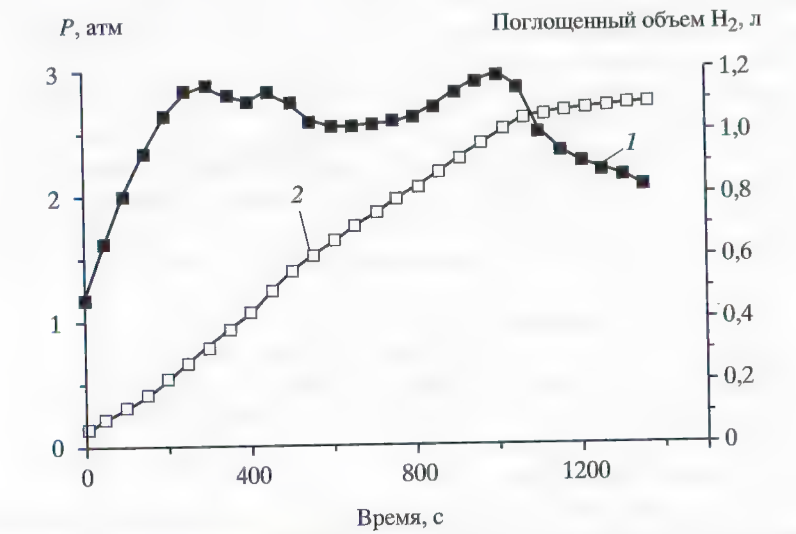



**Рис. 45.** Динамика поглощения водорода от МГВ сплавом $LaNi_{4,3}Co_{0,5}Al_{0,2}$: *1* – давление в системе МГВ–БНВ; *2* – количество поглощенного водорода

высокой скоростью (2,5–3 л/ч) и его количество достигло 1,1 л. Практически весь генерированный водород был поглощен гидридообразующим сплавом (97% с учетом объема системы). При этом давление в системе не поднималось выше 3 атм (рис. 45). По завершению работы МГВ была проведена десорбция водорода



из БНВ при температуре 60 °С и атмосферном давлении. В этих условиях количество выделенного водорода из сплава превышало 80% (950 мл) от его общего количества.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранный сплав удовлетворяет всем требованиям, сформулированным при постановке задачи.

### *3.2.2. Исследование работы источника тока на основе ВВТЭ ТПЭ, МГВ и БНВ*

Принципиальная схема портативного источника тока, поясняющая конструктивное исполнение устройства, приведена на рис. 46.

Источник тока состоит из алюмо-водного МГВ, стека ВВТЭ, металлогидридного БНВ и DC-DC преобразователя. Водород, выделяющийся в результате реакции активированного алюминия с водой в МГВ, направляется в стек топливных элементов, где химическая энергия топлива преобразуется в электрическую. Избыток водорода поступает в БНВ.

При согласованности скорости производства водорода в МГВ и его потребления в ТЭ в буферном накопителе нет жесткой необходимости, однако он может повысить общую эффективность устройства. Для первоначального удаления воздуха из водородных камер ТЭ осуществляется продувка водородом из МГВ с помощью управляемого клапана (на схеме не указан).

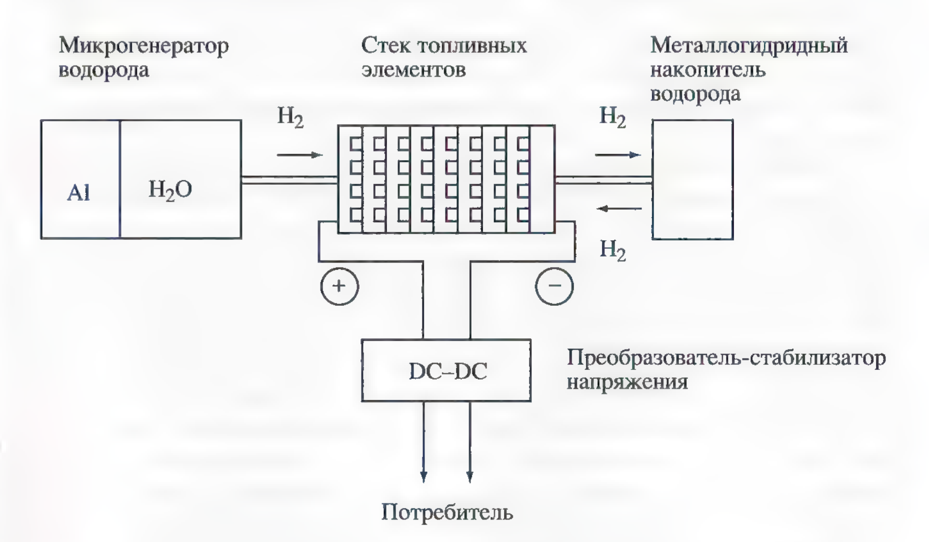



**Рис. 46.** Принципиальная блок-схема КИП мощностью от 2 до 100 Вт

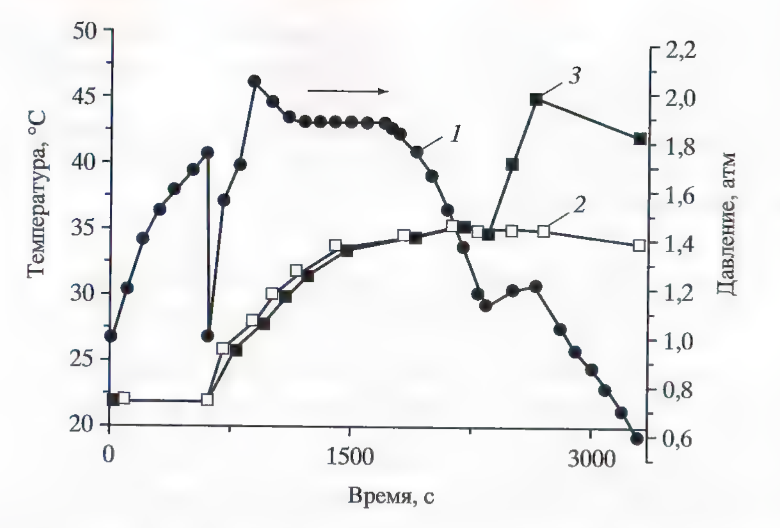



**Рис. 47.** Температура и давление в системе МГВ–БНВ–ВВТЭ ТПЭ в процессе ее работы: *1* – давление в системе; *2* – температура ВВТЭ ТПЭ; *3* – температура сплава

Стендовые испытания комплекса проводились при загрузке металлогидридного накопителя, аналогичной описанной в п.3.2.1. Масса активированного алюминия в МГВ составляла 1 г, мощность топливного элемента 1,2 Вт. Конструкция испытательного стенда позволяла одновременно регистрировать температуру в металлогидридном накопителе и топливном элементе, давление в системе, а также потоки водорода, генерированного МГВ и потребляемого ВВТЭ ТПЭ. По разности этих величин определялось количество водорода, поглощаемое накопителем. Результаты проведенных измерений приведены на рис. 47 и 48.

Для максимального приближения к реальным условиям эксплуатации перед началом эксперимента топливный элемент проработал, поглощая водород из металлогидридного накопителя до момента резкого падения мощности, после чего он был отключен. Затем инициировалась реакция в МГВ. В течение 10 мин весь выделенный водород поглощался сплавом. Давление в системе при этом выросло до 1,7 атм. На 10-й минуте была произведена продувка водородом топливного элемента и его запуск. С этого момента температура в металлогидридном накопителе поддерживалась равной температуре топливного элемента вплоть до 40-й минуты эксперимента, когда для повышения скорости десорбции водорода был использован нагрев сплава до 45 °С.



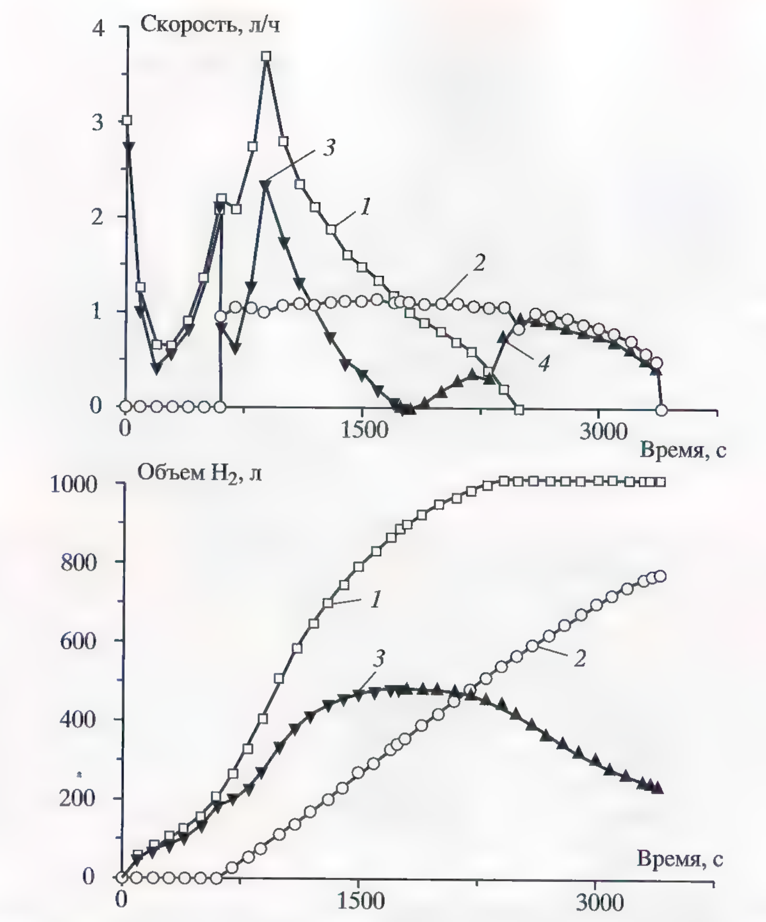



**Рис. 48.** Выделение и потребление водорода в системе МГВ + ВВТЭ ТПЭ + БНВ в процессе ее работы: *1* – выделение водорода из МГВ; *2* – потребление водорода топливным элементом; *3* – поглощение водорода металлогидридным сплавом; *4* – выделение сплавом

Как видно из представленных на рис. 48 зависимостей, скорость генерирования водорода МГВ практически на протяжении всего испытания существенно превышала потребление топливного элемента (излишки полностью поглощал сплав, не давая подняться давлению, см. рис. 47). Это означает, что при функционировании двухкомпонентной системы (МГВ–ВВТЭ ТПЭ) с аналогичными параметрами избыточное количество водорода (до 50%) должно было быть выведено из системы через предохранительный клапан для предотвращения превышения критического давления, либо необходимо регулирование скорости реакции, что

Таблица 5

**Характеристика системы МГВ–БНВ–ВВТЭ ТПЭ**

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Выход водорода из МГВ, мл | 1000 |
| Объем водорода, потребленный топливным элементом, мл | 770 |
| Количество электрической энергии, выработанной ВВТЭ, Вт · ч | 0,85 |
| Объем водорода, затраченный на продувку ВВТЭ, мл | 40 |
| Объем водорода, поглощенный сплавом, мл | 485 |
| Объем водорода, выделенный сплавом, мл | 295 |
| Максимальное давление в системе, атм | 2,1 |
| Максимальная температура ВВТЭ ТПЭ, °С | 35,3 |

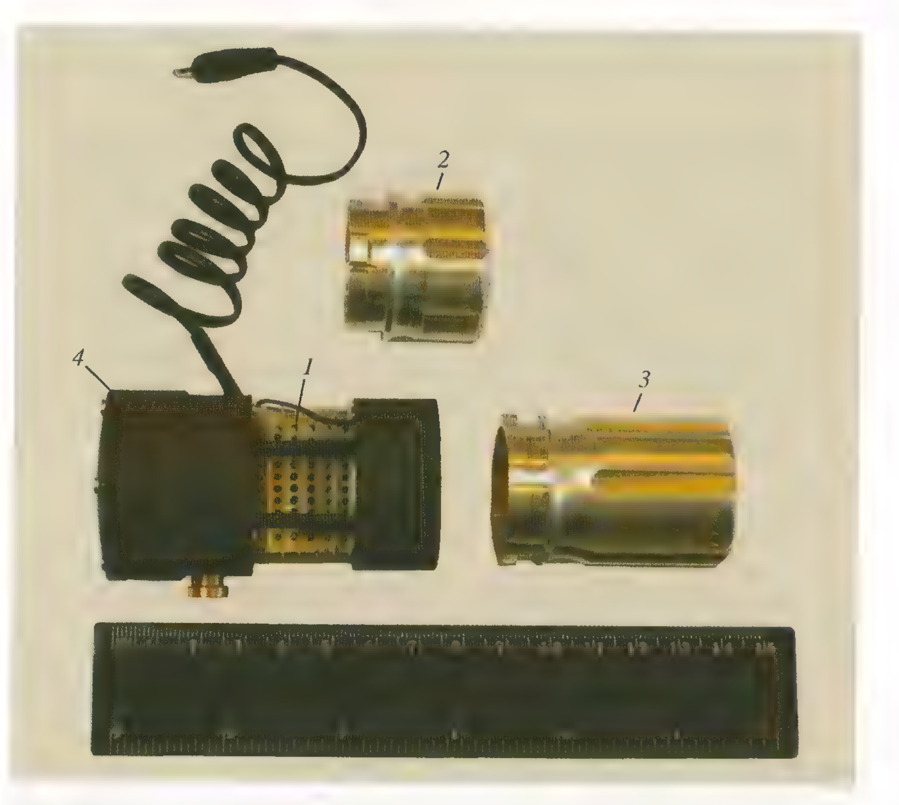



**Рис. 49а.** Портативный источник тока со сменными картриджами МГВ: *1* – стек ВВТЭ; *2* – картридж МГВ (масса активированного алюминия – 1 г, объем – 28 см³, энергоемкость – 1,7 Вт · ч); *3* – картридж МГВ (масса активированного алюминия – 3 г, объем – 47 см³, энергоемкость – 5,1 Вт · ч); *4* – БНВ





**Рис. 49б.** Портативный источник тока в сборе, подключенный к мобильному телефону

приводит к неполному выходу водорода. Введение металлогидридного накопителя позволило избежать излишних потерь водорода при сохранении давления в пределах допустимых значений (до 2,1 атм) на протяжении всего испытания и довести количество выработанной топливным элементом электрической энергии до 0,85 Вт · ч (см. табл. 5).

На рис. 49а и 49б представлены фотографии экспериментального образца разрабатываемого зарядного устройства на основе алюмо-водного МГВ, ВВТЭ ТПЭ и металлогидридного БНВ.

Характеристика источника тока, включающего МГВ, ВВТЭ и БНВ, приведена в табл. 6.

Более мощные портативные источники энергии дополнительно могут включать (в случае необходимости) систему для утилизации или сброса тепла от генератора водорода и батарей ВВТЭ, а также систему буферного и резервного накопления электроэнергии (аккумуляторы, суперконденсаторы) для облегчения запуска

Таблица 6

**Техническая характеристика портативного источника тока**

| Параметр | Значение |
|---|---|
| Номинальная мощность, Вт | 2 |
| Максимальная мощность, Вт | 5 |
| Номинальное напряжение, В | 5 |
| Номинальный ток, мА | 400 |
| Энергоемкость МГВ, Вт · ч | 5 |
| Среднее время запуска МГВ, с | 10 |
| Температура эксплуатации, °С | +5– +45 |
| Масса макета источника тока, г | 250 |
| Объем макета источника тока, см$^3$ | 140 |
| Стоимость активированного алюминия (1 г), руб | 2 |
| Ориентировочная стоимость МГВ (2–5 г), руб | 5–10 |
| Ориентировочная стоимость источника тока, руб | 700–1000 |

и сглаживания пиковых нагрузок. При использовании таких источников энергии в качестве резервных аккумуляторная батарея также обеспечивает их работу в начальный период выхода на номинальный режим нагрузки.

# 4

# Ключевые принципы создания энергетических установок на основе гидротермального окисления алюминия

Большой интерес вызывает возможность окисления алюминия без каких-либо добавок. Подробный обзор в данной области исследований представлен в работе [71]. Результаты исследований показывают, что скорость и степень окисления дисперсного алюминия в воде сильно зависят от термодинамических параметров реакционной среды (температура, давление, наличие жидкой фазы воды), фракции используемого порошка, а также особенностей технологии проведения данной реакции.

Важным результатом в этой области стала разработка полупромышленного гидротермального способа полного окисления порошка алюминия с размером частиц более микрона [2, 7]. Одним из основных преимуществ данного способа стала экспериментально установленная принципиальная возможность применения промышленных порошков АСД-4, АСД-6, ПАД-4, ПАД-6 и др. [2, 3, 72–74], получаемых при распылении расплавленного алюминия [75]. В качестве химического реактора был использован классический реактор идеального вытеснения [76, 77]. Для обеспечения окисления алюминия с высокими скоростями и полнотой было предложено проведение реакции в околокритической области. Процесс гидротермального окисления алюминия (ГТОА) было предложено проводить при температурах 290–350 °С и давлениях 10–17 МПа при обязательном присутствии в реакторе жидкой фазы воды. Наличие в реакторе воды в жидкой фазе необходимо как для участия непосредственно в реакции окисления, так и для вывода образующейся пульпы и организации длительной работы реактора с непрерывной подачей реагентов и выводом продуктов реакции из него.

Развитие энерготехнологического направления работ, связанных с сопряжением реактора ГТОА с системами утилизации твердых продуктов, водорода и преобразования тепла, потребовали расчетно-аналитических оценок, направленных на оптими-

зацию различного рода параметров реактора с целью увеличения термодинамической эффективности самих реакторов, на обеспечение непрерывной работы реактора, на выработку научно-технических основ технологий преобразования тепловой энергии и кондиционирования водорода.

## 4.1. Фундаментальные основы выбора параметров реактора гидротермального окисления алюминия

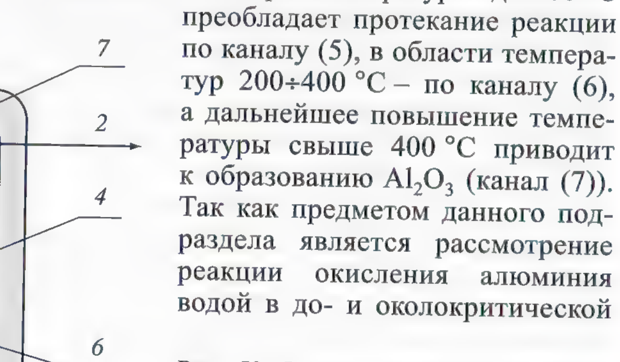
Реакция взаимодействия алюминия с водой, в общем случае, может реализовываться по трем каналам (5)–(7):

$$Al+3H_2O \rightarrow 0,5Al_2O_3 \cdot 3H_2O+1,5H_2+427,98 \text{ кДж/моль}; \quad (5)$$

$$Al+2H_2O \rightarrow 0,5Al_2O_3 \cdot H_2O+1,5H_2+415,24 \text{ кДж/моль}; \quad (6)$$

$$Al+1,5H_2O \rightarrow 0,5Al_2O_3+1,5H_2+407,7 \text{ кДж/моль}. \quad (7)$$

Тепловые эффекты реакций (5)–(7) приведены для стандартных условий $P_s = 1$ атм, $T_s = 298$ K. Величина выделяющейся энергии и состав образующихся продуктов реакции, в свою очередь, зависят от термодинамических условий, в которых она протекает. В работах [78, 79] показано, что при температурах до 200 °С преобладает протекание реакции по каналу (5), в области температур 200÷400 °С – по каналу (6), а дальнейшее повышение температуры свыше 400 °С приводит к образованию $Al_2O_3$ (канал (7)). Так как предметом данного подраздела является рассмотрение реакции окисления алюминия водой в до- и околокритической



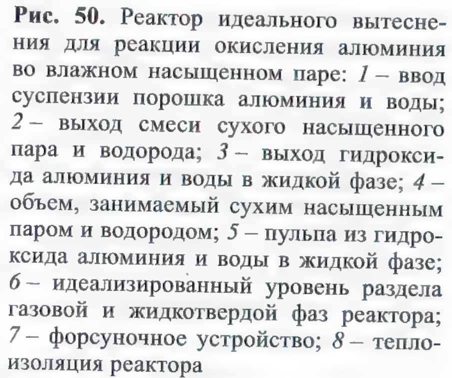



**Рис. 50.** Реактор идеального вытеснения для реакции окисления алюминия во влажном насыщенном паре: *1* – ввод суспензии порошка алюминия и воды; *2* – выход смеси сухого насыщенного пара и водорода; *3* – выход гидроксида алюминия и воды в жидкой фазе; *4* – объем, занимаемый сухим насыщенным паром и водородом; *5* – пульпа из гидроксида алюминия и воды в жидкой фазе; *6* – идеализированный уровень раздела газовой и жидкотвердой фаз реактора; *7* – форсуночное устройство; *8* – теплоизоляция реактора



области, то далее справедливо и удобнее будет ограничиться рассмотрением канала (6).

Схема реактора для реакции окисления алюминия во влажном насыщенном паре приведена на рис. 50. Суспензия воды и порошка алюминия (*1*) определенного состава подается в теплоизолированный (*8*) и нагретый до необходимой температуры реактор сверху через форсуночное устройство центробежного типа (*7*), которое обеспечивает мелкий распыл капель суспензии. Алюминий окисляется по мере осаждения водной суспензии по стенкам реактора. В результате этого выделяется энергия и образуется водород. Полное окисление алюминия достигается за счет определенной продолжительности его выдержки в реакторе, которая, в свою очередь, достигается за счет поддержания постоянным необходимого уровня (*6*) пульпы (*5*) в нижней части реактора. Продукты реакции выводятся сверху и снизу реактора. При этом сверху преимущественно выводится газовая фаза продуктов – это водород и сухой насыщенный пар (*2*), а снизу выводятся гидроксид алюминия и вода в жидкой фазе (*3*).

Наибольший интерес с точки зрения практического применения реактора представляет, безусловно, непрерывный режим его работы. Поэтому представленный расчет рассматривает работу реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре в идеальном непрерывном режиме. Под идеальным непрерывным режимом работы реактора идеального вытеснения подразумевается непрерывный ввод суспензии и непрерывный вывод продуктов реакции, при которых параметры (температура, давление, концентрации веществ) в каждой точке реакционного объема не изменяются во времени [76]. Идеализированный уровень раздела жидкой и газовой фаз (*6* на рис. 50), который зачастую рассматривается в таких системах, в идеальном непрерывном режиме остается постоянным. Очевидными условиями существования такого режима являются условия массового и энергетического балансов.

Введем параметр $\alpha$ – отношение массы воды к массе алюминия в общей массе суспензии, подаваемой в реактор в единицу времени. Тогда, если принять, что алюминия в реактор поступает $m$ кг в единицу времени, то воды поступает $\alpha m$, и суммарно в реактор поступает $m + \alpha m$ суспензии. Очевидно, что для соблюдения массового баланса суммарная отводимая сверху и снизу из реактора масса продуктов реакции также должна равняться $m + \alpha m$.

Будем рассматривать канал (6) реакции взаимодействия алюминия с водой. Тогда, согласно уравнению реакции, на $m$ кг Al образуется $m_{AlOOH} = 2,22m$ кг оксигидроксида алюминия (бемита)

и $m_{H_2} = 0{,}11m$ кг водорода. Обозначим $m''$ за массу воды, переходящей в сухой насыщенный пар в единицу времени в реакторе, а $m'$ – массу воды, которая уходит вниз в жидкой фазе вместе с гидроксидом алюминия в единицу времени. Тогда для поддержания постоянным уровня раздела жидкой и газообразной фаз внутри реактора необходимо, чтобы сверху и снизу продукты реакции выводились ровно с той скоростью, с которой они образуются внутри реактора. То есть сверху в единицу времени должно выводиться $m''$ сухого насыщенного пара и $0{,}11m$ водорода, а снизу – $m'$ воды в жидкой фазе и $2{,}22m$ гидроксида алюминия. Рассматривается идеальная ситуация, когда водород и сухой насыщенный пар вверху, а гидроксид алюминия и жидкая вода внизу равномерно перемешаны и с нужной скоростью выводятся из реактора.

Рассматривая таким образом идеальный непрерывный режим реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре, найдем взаимосвязь между такими параметрами, как $\alpha$, $T$ и $P$, вычислим необходимые массовые расходы и энергетические потоки сверху и снизу реактора, а также оценим геометрические размеры реактора в зависимости от термодинамических параметров внутри него и расходных характеристик.

Запишем уравнение энергетического баланса

$$Q_{\text{вход}} = C_{\text{Al}} \cdot m(T - T_0) + \alpha m(h' - h_0) + m''(h'' - h'). \qquad (8)$$

Под $Q_{\text{вход}}$ понимается энергия, выделяющаяся в единицу времени (мощность) в реакторе в ходе реакции. Ее можно записать как $Q_{\text{вход}} = qm$, где $q$ – тепловой эффект реакции (6) при температуре $T$; $T_0$ – начальная температура входящей суспензии; $C_{\text{Al}}$ – средняя теплоемкость алюминия в диапазоне температур от $T_0$ до $T$; $h_0$ – энтальпия воды при температуре $T_0$; $h''$ – энтальпия сухого насыщенного пара и $h'$- энтальпия воды при температуре $T$. $C_{\text{Al}} \cdot m(T - T_0)$ – количество тепла, которое необходимо затратить на нагрев $m$ кг Al, а $\alpha m(h' - h_0)$ – количество тепла, которое необходимо затратить на нагрев $\alpha m$ кг $H_2O$ от температуры $T_0$ до температуры $T$; $m''(h'' - h')$ – количество тепла, которое необходимо затратить на испарение $m''$ кг воды при температуре $T$. Согласно (8), выделяющееся в ходе реакции тепло должно расходоваться на нагрев суспензии до температуры $T$, поддерживаемой постоянной в реакторе в ходе непрерывного режима (первые два члена в (8)), и испарения части воды (последний член в (8)). Потери тепла в данном случае не рассматривались.

Из уравнения энергетического баланса можно найти зависимость количества испаряемой воды от температуры реактора $T$ и



массового отношения $\alpha$:

$$m'' = \frac{qm - C_{\text{Al}} \cdot m(T - T_0) - \alpha m(h' - h_0)}{(h'' - h')}. \qquad (9)$$

Используя зависимость количества испаряемой воды от $T$ и $\alpha$, можно определить взаимосвязь между параметрами $\alpha$, $T$ и $P$. Суммарное давление в реакторе складывается из парциальных давлений пара и водорода: $P = P_{\text{насыщ.пара}} + P_{H_2}$. Используя для сухого насыщенного пара и водорода соответствующие уравнения Клапейрона–Менделеева, получаем оценочное выражение, связывающее суммарное давление реактора с $m''$:

$$P = P_{\text{насыщ.пара}} + P_{H_2} =$$
$$P_{\text{насыщ.пара}}[1 + (0{,}11m/M_{H_2})(M_{H_2O}/m'')], \qquad (10)$$

где $M_{H_2O}$ – молярная масса воды; $M_{H_2}$ – молярная масса водорода.

При условии полного окисления алюминия внутри реактора можно записать уравнение

$$m' + m'' = \alpha m - 1{,}33m, \qquad (11)$$

которое вытекает из уравнения химической реакции (6). Здесь $1{,}33m$ – это масса воды, потребляемая в реакции внутри реактора в единицу времени.

Тогда зависимость количества воды, уходящей вниз в жидкой фазе, от параметров $T$ и $\alpha$ будет выглядеть следующим образом:

$$m' = \alpha m - 1{,}33m - \frac{qm - C_{\text{Al}} \cdot m(T - T_0) - \alpha m(h' - h_0)}{(h'' - h')}. \qquad (12)$$

Из уравнений (9) и (12) определим границы существования влажного насыщенного пара внутри реактора в виде интервала ($\alpha_{min}$; $\alpha_{max}$) для каждой из рассматриваемых температур. $\alpha_{max}$ вычисляется при условии $m'' \to 0$ (т.е. тепла реакции хватает только на нагрев воды до заданной температуры $T$, и практически не остается тепла на испарение). $\alpha_{min}$ вычисляется при условии $m' \to 0$ (т.е. тепло реакции идет на нагрев и полное испарение воды за исключением той, которая участвует в реакции).

$$\alpha_{\max} = \frac{q - C_{\text{Al}}(T - T_0)}{(h' - h_0)}, \qquad (13)$$

$$\alpha_{\min} = \frac{q - C_{\text{Al}}(T - T_0) + 1{,}33(h'' - h')}{(h'' - h_0)}. \qquad (14)$$

Зная, сколько воды испаряется ($m''$), а сколько уходит вниз вместе с гидроксидом ($m'$), можно определить соответствующие массовые и тепловые потоки. Расход снизу равняется сумме

$m' + 2{,}22m$, расход сверху – $m'' + m_{H_2}$. Таким образом, поток тепла сверху можно оценить по формуле

$$Q_{верх} \approx C_{H_2} \cdot 0{,}11m(T - T_0) + m''(h'' - h_0). \qquad (15)$$

Стоит отметить, что данное тепло является высокопотенциальным, так как представляет собой высокотемпературный и высоконапорный поток пароводородной смеси, который с высоким коэффициентом преобразования может быть использован в традиционных теплоэнергетических установках. Естественно, что чем больше будет выводиться продуктов реакции сверху, тем больше будет потенциальный электрический КПД энергоустановки, использующей реактор идеального вытеснения окисления алюминия в качестве генератора пароводородной смеси.

Однако невозможно удалять всю воду через верх реактора в виде сухого насыщенного пара, и, как показали эксперименты [80, 81], существует минимум воды в жидкой фазе, который необходимо поддерживать в реакторе для возможности самостоятельного выдавливания пульпы из реактора снизу. Экспериментально установленное условие текучести пульпы – масса воды в пульпе должна быть не меньше половины массы гидроксида алюминия.

Задав необходимое время пребывания алюминия в реакторе, а именно время осаждения алюминия в пульпе, можно качественно оценить его объем в зависимости от выбранных термодинамических параметров и расходных характеристик суспензии. Для этого достаточно задать соотношение объемов пульпы и газовой фазы реактора, которые в рассматриваемом идеальном непрерывном режиме остаются постоянными.

При дальнейших расчетах использованы базы данных программы ИВТАНТЕРМО [82] и таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара [83]. С помощью уравнений (9) и (10) можно найти взаимосвязь между параметрами α, $T$ и $P$. Результаты данного расчета приведены на рис. 51. График показывает, какая равновесная температура установится в реакторе в ходе идеального непрерывного режима в случае поддержания в нем давления $P$ и массового отношения воды к алюминию во входящей суспензии α. При этом зависимость количества испаряемой воды от $P$ и α будет иметь характер, изображенный на рис. 52 (показано отношением $m''/m$). Немонотонный характер этой зависимости в общем случае объясняется взаимной неравномерной компенсацией между собой второго и третьего члена в числителе и члена в знаменателе уравнения (9). Так, с ростом давления в реакторе температура в нем так же увеличивается (см. рис. 51), что, с одной стороны, приводит к уменьшению числителя, а с другой – к уменьшению знаменателя уравнения (9). При увеличении $T$ и $P$ в реакторе ко-



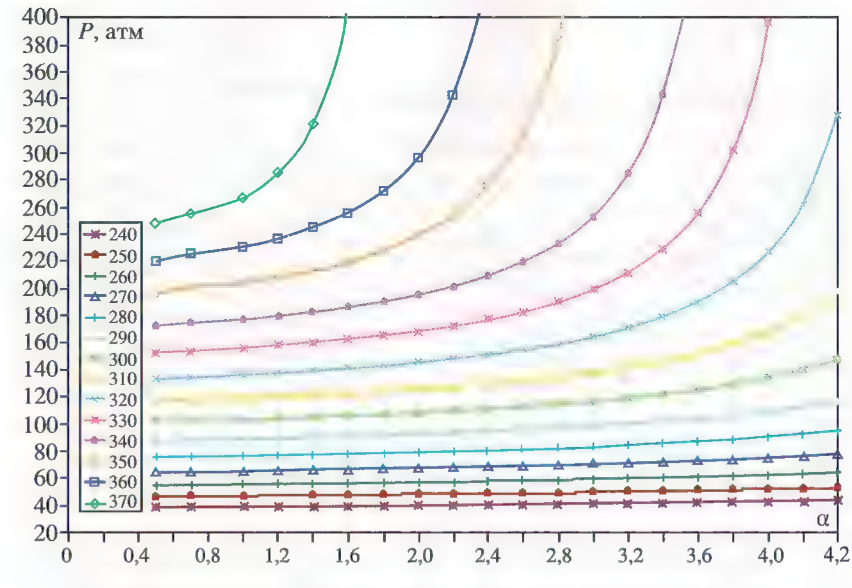



**Рис. 51.** Зависимость полного давления в реакторе $P$ от $T$ и α

личество испаряемой воды в нем $m''$ вначале уменьшается, что связано с увеличением доли от тепла реакции, затрачиваемой на нагрев суспензии до температуры $T$, и, следовательно, уменьшением доли тепла, идущей на испарение воды, а затем, начиная с определенного для каждого α давления, увеличивается, что связано с резким уменьшением теплоты парообразования воды по мере приближения к критической точке. На рис. 52 экстремум в диапазоне представленных давлений содержат кривые α = 6,5 и α = 7; чем меньше α, тем при меньших $P$ проявляется экстремум.

Границы существования влажного насыщенного пара внутри реактора, определяемые по уравнениям (13) и (14), изображены на рис. 53. На графике отмечены изобары 10 и 20 МПа – минимальное и максимальное значения давления реактора, реализуемые обычно на практике. Данная область давлений обеспечивает область высоких температур, а соответственно и область с хорошими кинетическими характеристиками реакции [80, 84].

Используя уравнение (15), находим зависимость отношения теплового потока сверху к тепловой мощности реактора от $P$ и α (рис. 54). Как было сказано ранее: чем больше тепла уходит сверху реактора, тем больше потенциальный электрический КПД энергоустановки, использующей такой реактор. Очевидно, что с этой точки зрения оптимальной является работа реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре при пониженных α,

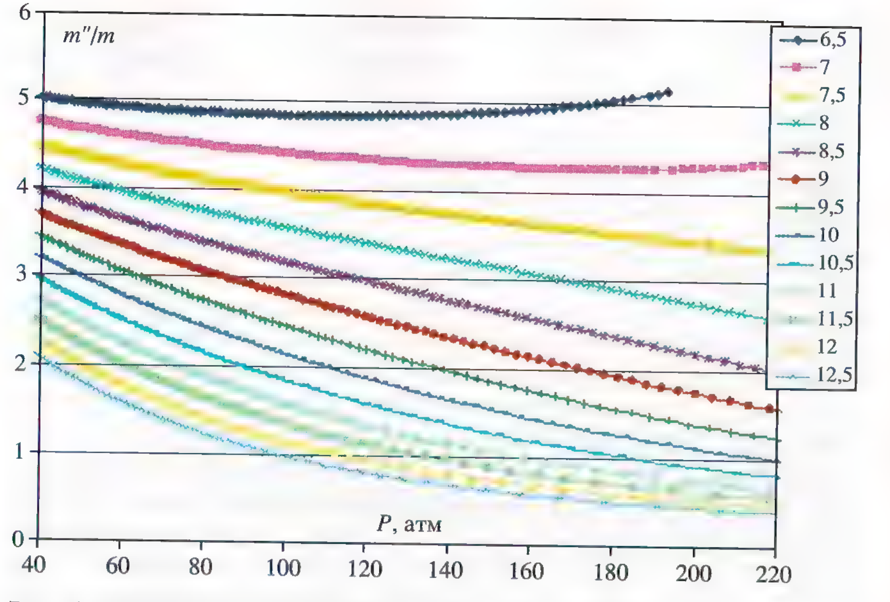



**Рис. 52.** Зависимость массы испаряемой воды $m''$ от массового отношения воды к алюминию во входящей суспензии α и полного давления в реакторе $P$

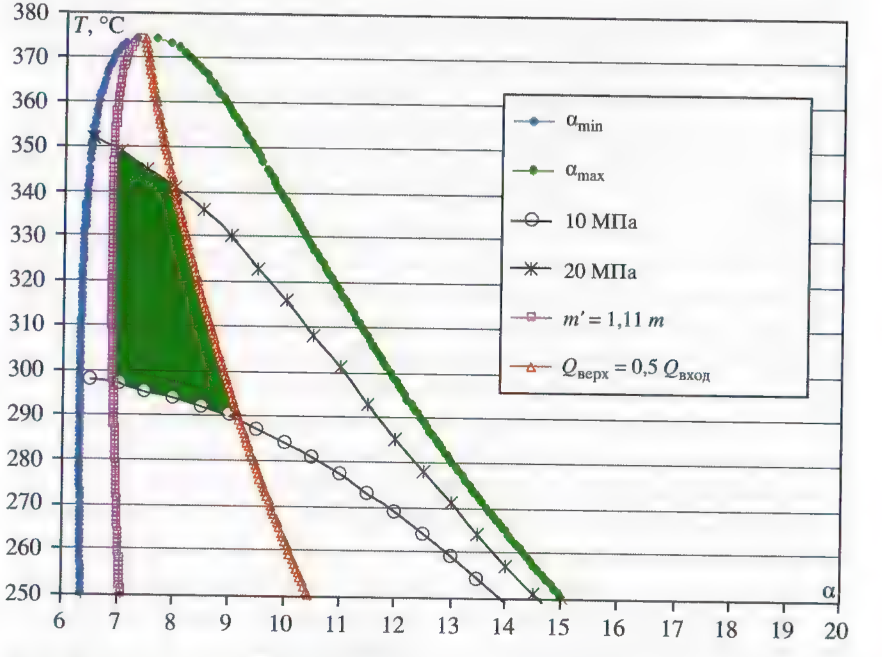



**Рис. 53.** Границы существования влажного насыщенного пара внутри реактора в зависимости от его температуры и область оптимальных термодинамических параметров реактора ГТОА



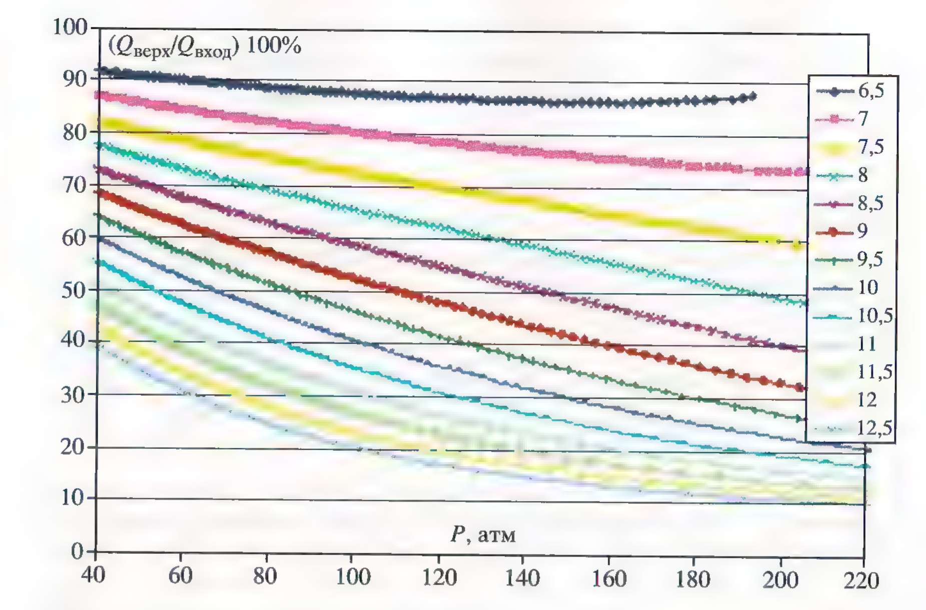



**Рис. 54.** Отношение потока тепла сверху к суммарной тепловой мощности реактора в зависимости от $P$ и α

т.е. в левой части графика на рис. 53. Однако условие текучести пульпы заставляет обратиться к расчетам зависимости отношения массы гидроксида алюминия к массе жидкой воды в реакторе от термодинамических условий в нем. Для того чтобы пульпа могла непрерывно выдавливаться из реактора самостоятельно, только лишь за счет давления в реакторе, необходимо, чтобы это отношение не превосходило 2, или $m' > 0{,}5 \times 2{,}22m$. На рис. 53 показана кривая зависимости α от $T$, которая соответствует уравнению $m' = 1{,}11m$. Следовательно, область параметров реактора, удовлетворяющая условию текучести пульпы, находится справа от нее.

На рис. 53 изображена и кривая, характеризующая условие $Q_{верх} = 0{,}5Q_{вход}$. Закрашенная часть, таким образом, отображает область искомых оптимальных параметров α, $T$, $P$, при которых более 50% от суммарного количества тепла реакции переходит в высокопотенциальный, с энергетической точки зрения, поток пароводородной смеси, и выполняется условие текучести пульпы.

В принципе энергия, выводимая пароводородным потоком, может достигать 60–80% тепловой энергии, выделяющейся в реакторе. При этом отношение массы сухого насыщенного

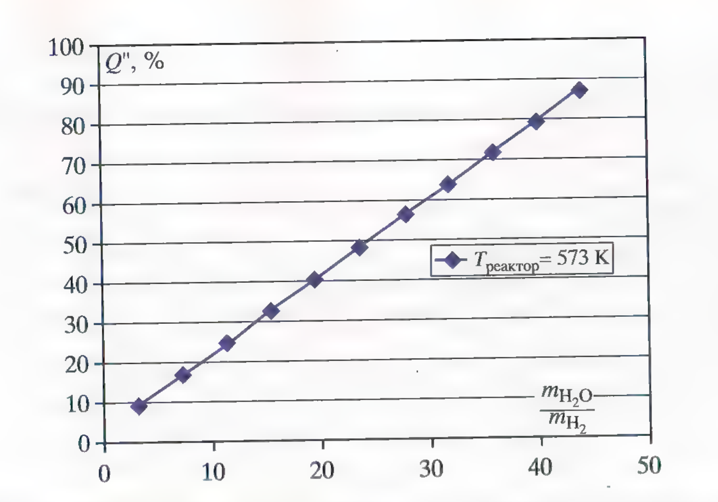



**Рис. 55.** Зависимость доли тепла реакции $Q''$, уносимой из реактора пароводородом, от массового отношения $m_{H_2O} / m_{H_2}$ (при постоянной температуре реактора 573 К)

пара к массе водорода в этом потоке составляет $\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} \approx 30 \div 50$ (рис. 55).

Важнейшим геометрическим параметром рассматриваемой системы является объем реактора. Очевидно, что его расчет требует четкого представления картины того, что происходит внутри реактора. Поэтому, вообще говоря, предсказанный с помощью термогазодинамических расчетов объем реактора является лишь оценочной по порядку величиной. Следовательно, реальные расходные характеристики и особенности кинетики реакции в зависимости от термодинамических параметров реактора заданного объема должны, в конечном счете, устанавливаться экспериментально. В таблице 7 приводятся результаты оценок объема реактора в зависимости от поддерживаемой в нем температуры $T$ и массового отношения $\alpha$. Рассматривался расход подачи алюминия в реактор $m$ = 0,025 кг/с, что соответствует образованию водорода 112 нм$^3$/ч. Данный расчет опирался на предположения, что необходимое для полного окисления время выдержки алюминия составляет ~ 120 с, а объем, занимаемый пульпой внутри реактора, равен 2/3 суммарного объема реактора (экспериментальные данные).

С уменьшением $\alpha$, как видно из данных табл. 7, необходимый объем реактора заметно уменьшается. Если сравнивать $\alpha$ = 7 и $\alpha$ = 8, то при одном и том же времени пребывания частиц



Таблица 7

**Необходимый объем реактора (в литрах) в зависимости от $T$ и $\alpha$, $m$ = 0,025 кг/с**

| $T$, °C \ $\alpha$ | 7 | 7,2 | 7,4 | 7,6 | 7,8 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 300 | 11,35136 | 13,74917 | 16,14697 | 18,54477 | 20,94257 | 23,34037 |
| 310 | 11,91284 | 14,51093 | 17,10901 | 19,7071 | 22,30519 | 24,90328 |
| 320 | 12,46785 | 15,32002 | 18,17218 | 21,02434 | 23,8765 | 26,72866 |
| 330 | 13,07506 | 16,26068 | 19,44631 | 22,63193 | 25,81755 | 29,00317 |
| 340 | 13,63301 | 17,27794 | 20,92288 | 24,56781 | 28,21274 | 31,85768 |
| 350 | 14,0276 | 18,38056 | 22,73352 | 27,08648 | 31,43944 | 35,7924 |

алюминия в реакторе его необходимый объем при $\alpha$ = 7 оказывается в 2÷2,5 раза меньше, чем при $\alpha$ = 8. Это связано с тем, что при уменьшении $\alpha$ большая часть воды испаряется (см. рис. 52), значит, меньшее количество воды уходит вниз вместе с гидроксидом алюминия, а объем пульпы уменьшается.

Таким образом, рассмотренная модель реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре, работающего в идеальном непрерывном режиме, позволила провести комплекс термодинамических расчетов и найти взаимосвязь между параметрами $\alpha$, $T$ и $P$. Определены массовые и тепловые потоки сверху и снизу реактора. Так же была проведена оценка по порядку величины объема реактора в зависимости от термодинамических параметров внутри него и расходных характеристик суспензии.

В результате анализа полученных данных и некоторых экспериментальных поправок, в частности условия текучести пульпы, определена оптимальная с точки зрения термодинамической эффективности реактора область параметров ($\alpha$, $T$, $P$). Было установлено, что работу реактора окисления алюминия необходимо осуществлять в области влажного насыщенного водяного пара при как можно меньших $\alpha$, при которых еще выполняется условие текучести пульпы, и как можно более высоких температурах и давлениях, что обеспечивает хорошие кинетические характеристики реакции.

## 4.2. Научно-технические принципы разработки технологии кондиционирования пароводородной смеси

Энерготехнологический комплекс на основе реакторов ГТОА может производить компримированный водород в качестве товарного продукта. Для этого достаточно обеспечить необходимую степень конденсации воды из пароводородного потока, выходящего из реактора. Известно, что конденсация парогазовых смесей (ПГС) имеет принципиальные отличия от конденсации чистого пара:

– температура конденсации изменяется вдоль конденсатора;

– наряду с переносом тепла имеют место эффекты переноса массы.

При анализе процессов конденсации пароводородной смеси внутри труб принято, что пароводородная смесь гомогенизирована. При этом предполагается, что сопротивление переносу теплоты и массы (осуществляемое в газовой фазе) сосредоточено в "ламинарном" подслое, прилегающем к конденсатной пленке на стенке трубы. Процесс конденсации следует кривой равновесной конденсации.

Кривая равновесной конденсации при конденсации пара в присутствии неконденсируемого газа ($H_2$) показана на рис. 56.

При течении через конденсатор ПГС по мере конденсации пара его парциальное давление и температура конденсации снижаются, что приводит к снижению локальных коэффициентов

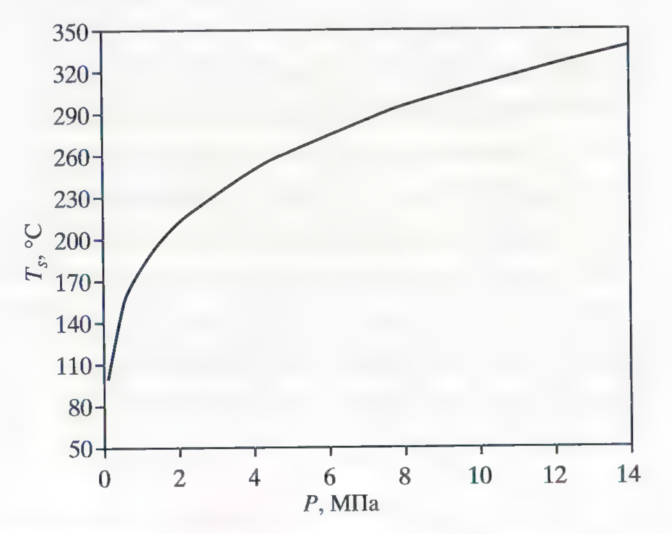



**Рис. 56.** Зависимость температуры насыщения пара от давления пароводородной смеси



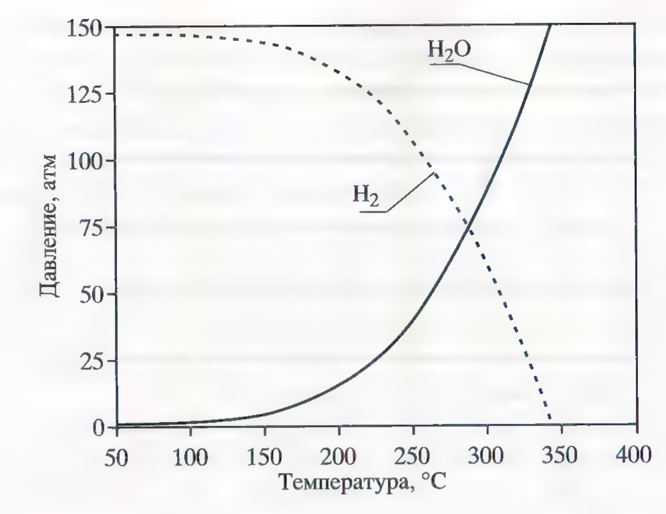



**Рис. 57.** Зависимость парциальных давлений $H_2$ и $H_2O$ от температуры смеси

теплопередачи и, соответственно, к увеличению требуемой поверхности теплообмена. В то же время при конденсации пара и снижении парциального давления пара в смеси наблюдается повышение парциального давления водорода, и на выходе из системы конденсации давление $H_2$ стремится к полному давлению смеси на входе в конденсатор (за вычетом гидравлического сопротивления парогазового тракта) (рис. 57).

Технологический процесс конденсации пароводородной смеси в общем случае состоит в снижении ее температуры до температуры насыщения водяного пара ($T_s \sim f(P_s)$, где $P_s$ – парциальное давление водяного пара на линии насыщения), конденсации пара из пароводородной смеси и переохлаждении конденсата до температур, обеспечивающих минимум парциального давления пара в смеси.

Основная доля тепла, отводимого в конденсаторе, приходится на скрытое тепло конденсации. Физическое тепло охлаждения ПГС, как правило, составляет ~15÷20% тепла конденсации. В то же время при параметрах пароводородной смеси $P \sim 15$ МПа, $T \sim 300$ °С тепло переохлаждения конденсата до температур ~ 30÷50 °С соизмеримо с теплом конденсации, в силу чего целесообразна организация вывода конденсата по длине конденсатора.

Конденсация пара на стекающих по поверхности трубы пленках (или каплях) воды происходит в присутствии неконденсирующегося газа (водорода), массовая доля которого на входе составляет ~ 0,03. В этих условиях определяющую роль играют

процессы массопереноса – диффузии паров воды к поверхности пленки и диффузии неконденсирующегося газа (принесенного к пленке потоком пара) от пленки в ядро потока.

Поток конденсирующегося пара определяется разностью парциальных давлений водяного пара в ядре потока и на поверхности пленки. Последнее отвечает температуре пленки. Эта разность, будучи относительно большой на входе ПГС в конденсатор, постепенно снижается к выходу из него из-за уменьшения концентрации паров воды в смеси. Соответственно снижается интенсивность теплоотдачи. Конвективная теплоотдача (передача физического тепла) также уменьшается по ходу движения ПГС из-за снижения температурного напора (рис. 58).

Расчет массообмена при конденсации паров в каналах в присутствии неконденсирующихся газов представляет собой достаточно нетривиальную задачу, поскольку на интенсивности тепломассообмена сказывается и концентрация инертного газа, и скорость основного потока, и турбулизация течения из-за образования поверхностных волн и конкретных особенностей установки (аппарата).

Обычно для расчета массообмена используется аналогия между процессами тепло- и массопереноса, когда математически оба процесса описываются схожими соотношениями и факторы, их определяющие, совпадают. Используемая в расчетах аналогия тепло- и массообмена справедлива при турбулентном течении теплоносителя. Тем не менее, этот подход распространяют и на

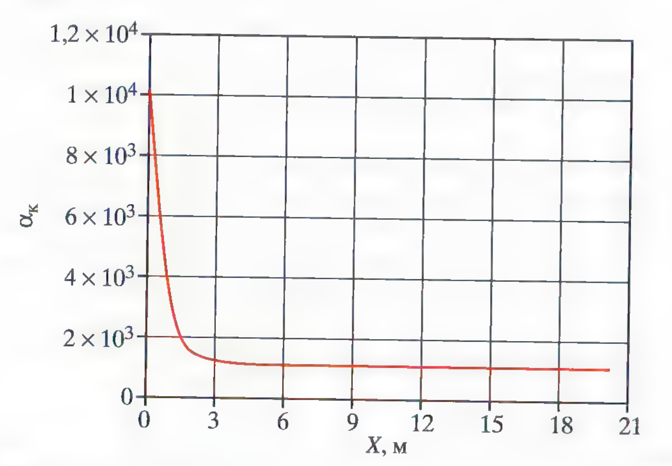



**Рис. 58.** Изменение конвективного коэффициента теплоотдачи от ПГС по длине канала: $\alpha_к$ – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м$^2$ · К); $X$ – продольная координата, м



случай ламинарного течения, тем более при числах Re, приближающихся к $Re_{кр}$. Оценки влияния на коэффициент массообмена величины касательных напряжений на границе парогазовый поток – поверхность жидкой пленки (влияние числа Re) и отсоса вещества (конденсация паров на пленке) показали, что влияние каждого из упомянутых эффектов не выходит за пределы нескольких процентов.

Механизмы передачи тепла конденсации и физического тепла ПГС различны. В первом случае перенос скрытой теплоты сопровождает сток (конденсацию) массы, во втором – это чисто конвективный перенос. Первый процесс отличается существенно более высокой интенсивностью. В результате при больших начальных температурах ПГС может возникнуть ситуация, когда поверхность теплоотдачи, вполне достаточная для осуществления требуемой степени конденсации пара, не сможет отвести физическое тепло ПГС. В этом случае приходится расширять поверхность теплоотдачи аппарата, создавая специальный участок снятия перегрева смеси относительно точки росы на входе в конденсатор.

Гидравлическое сопротивление конденсатора складывается из местных сопротивлений входного и выходного патрубка и сопротивления трения на длине трубки конденсатора. При этом дополнительно учитывается сопротивление на границе газ–жидкость. Предварительные расчеты теплообменника-конденсатора показывают, что при охлаждении пароводородной смеси технической водой из вентиляторной градирни ($T$ = 20÷25 °C) обеспечивается высокое качество выводимого из системы конденсации водорода, а гидравлическое сопротивление пароводородного тракта оценивается на уровне 1÷2% от давления смеси на входе ($P_0$).

Таким образом, для передачи тепла в энергетический контур и получения водорода заданного качества вполне достаточно осуществить конденсацию пара из пароводородной смеси в теплообменнике-конденсаторе. Однако различия в характеристиках (в основном, в температурах) охлаждающей воды на входе в конденсатор требуют некоторого усложнения технологии конденсации пароводородной смеси. Суть этих усложнений состоит в организации двухступенчатой конденсации пароводородной смеси.

Основные технические решения по технологии конденсации пароводородной смеси в общем случае состоят в следующем: пароводородная смесь из реактора поступает в теплообменник-конденсатор, где осуществляется основной съем тепла из ПГС. Отметим, что для получения водорода высокого качества температура хладагента должна быть минимальной (~ 20÷25 °C), что при давлении смеси на уровне 15 МПа обеспечивает качество водорода на уровне высшей категории качества (А и Б по ГОСТ

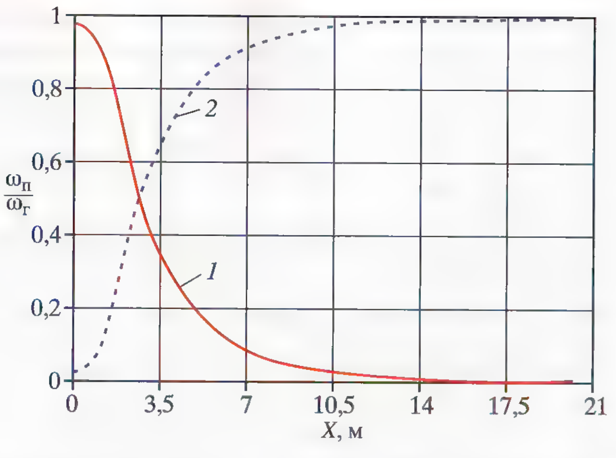



**Рис. 59.** Изменение состава ПГС по длине; *X* – продольная координата, м: *1* – массовая доля водяного пара ($\omega_п$); *2* – массовая доля водорода ($\omega_г$)

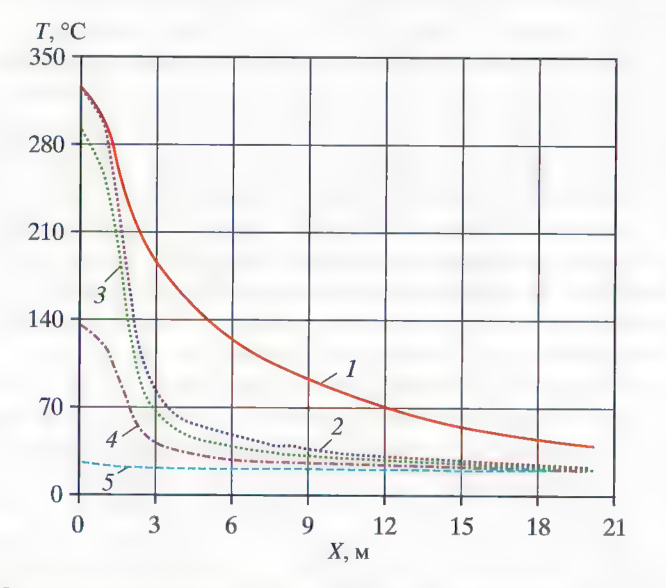



**Рис. 60.** Изменение температуры по длине канала конденсатора ПГС: *1* – температура ядра потока; *2* – температура поверхности раздела фаз; *3* – температура внутренней поверхности стенки; *4* – температура наружной поверхности стенки; *5* – температура охлаждающей жидкости

3022–80). Применительно к энергетическим и энерготехнологическим комплексам на основе реакторов ГТОА, где предполагается охлаждение теплообменника-конденсатора оборотной водой из вентиляторной градирни ($T$ = 20÷25 °С), это в принципе обеспечивает условие получения высококачественного водорода, од-



нако не предполагает реализацию требований теплоснабжения и, тем более, реализацию тепловой энергии смеси в энергетическом контуре с паровой турбиной. Такие условия эксплуатации комплекса приводят к тому, что система конденсации должна быть усложнена путем введения в систему 2-х контуров конденсации с промежуточным выводом воды из первого теплообменника-конденсатора и завершающем выводе влаги из второго теплообменника. Это тем более логично, поскольку тепловая мощность второго теплообменника-конденсатора (доохладителя) более чем на порядок ниже тепловой мощности первого теплообменника, так как основная тепловая нагрузка потока на выходе из конденсатора сосредоточена в сконденсированной воде, отводимой из контура конденсации. На рис. 59 показано изменение состава парогазовой смеси по ходу потока, а на рис. 60 – изменение температуры ядра потока смеси и границы раздела фаз, а также температуры внутренней и наружной поверхностей трубы и охлаждающей жидкости по длине канала.

Из данных на рис. 60 следует, что параметры потока наиболее сильно изменяются вблизи входа в трубу. Разность между температурой ядра потока и температурой границы раздела фаз на большей части трубы (за исключением участка вблизи входа) существенно превышает перепад температур в пленке конденсата, что говорит о весьма значительной роли термического сопротивления, связанного с наличием диффузионного слоя вблизи границы раздела фаз. Отметим также наличие большого перепада температур в стенке трубы на входе в канал (около 150 °С), а также то, что охлаждающая вода не кипит на наружной поверхности трубы, так как температура насыщения воды при заданном давлении в кольцевом канале несколько выше, чем максимальная температура наружной поверхности трубы.

Основное изменение расхода ПГС происходит на первой четверти трубы. Поэтому коэффициент конвективной теплоотдачи вначале резко уменьшается, а затем практически не изменяется. Коэффициент массоотдачи также уменьшается по длине, но более плавно. Немонотонное изменение коэффициента теплоотдачи при течении конденсатной пленки объясняется переходом на расстоянии около 2 м от входа в трубу от смешанного режима течения потока конденсата к началу расслоенного режима течения.

Технология конденсации пароводородной смеси применительно к энергетическим и энерготехнологическим установкам на основе реакторов ГТОА сводится к организации следующих друг за другом процессов конденсации пара из пароводородной смеси и разделения жидкой и газовой фаз. Принципиальная схема процесса конденсации является составной частью принципиаль-

ной технологической схемы энерготехнологического комплекса. Пароводородный поток из реактора ($P$ = 15 МПа, $T$ = 325 °С) поступает в теплообменник-конденсатор, охлаждаемый оборотной водой из вентиляционной градирни ($T$ = 20÷25 °С).

Теплообменник-конденсатор представляет собой вертикальный кожухотрубный агрегат, рабочий объем которого организован в зазоре между внутренней и внешней цилиндрическими стенками, выполненными из Ст. 20. Поверхность теплообменника, размещаемая в концентрической полости между боковыми цилиндрическими стенками, представляет собой вертикальный двузаходный змеевик, выполненный из двух нержавеющих труб ∅14×4, навитый на внутреннюю цилиндрическую стенку, поверхность которой омывается водой. Пароводородная смесь движется по змеевику внутри трубок (∅14×4) сверху вниз. Конденсация пара из пароводородной смеси осуществляется внутри трубок; охлаждающая вода – снаружи (поперечное обтекание – снизу вверх). Вход пароводородной смеси и выход конденсата (водородного потока) осуществляются штуцерно-ниппельным соединением "шар по конусу".

На выходе из теплообменника-конденсатора устанавливается циклон-отделитель, принцип действия которого основан на сепарации более тяжелых фракций потока (воды) за счет центробежных сил. Тангенциальная подача заставляет водогазовый поток вращаться вокруг вертикальной оси, что приводит к высаждению воды на поверхность цилиндра (∅ 45 мм). Легкая газовая компонента (водород и пар) потока выводится через центральную трубу (∅ 26 мм) вверх из циклона и направляется в теплообменник-конденсатор второй ступени (доохладитель). Жидкая компонента (вода) стекает по стенке цилиндра в конический участок и выводится из циклона во влагосборник, представляющий собой емкость в виде трубы с крышкой и днищем, в котором находится штуцер для слива жидкости.

Доохладитель (теплообменник-конденсатор II ступени) конструктивно выполнен аналогично теплообменнику-конденсатору I ступени. Его установленная мощность ~ 2 кВт. Доохладитель оборудован узлом сушки водорода, размещаемом в пределах внутренней цилиндрической полости, заполненной кварцевым песком или влагопоглощающей насадкой.

Реализация представленной выше технологии конденсации пароводородной смеси осуществлена в экспериментальной когенерационной энергетической установке КЭУ-10 и энерготехнологическом комплексе ЭТК-100 (см. далее в 5.1.1 и 5.2). Суть технологии заключена в создании двухступенчатой системы конденсации пароводородного потока, обеспечивающей основной



съем тепла и конденсацию основного потока пара из пароводородной смеси в теплообменнике-конденсаторе ступени I, последующем разделении жидкой и газовой фаз в циклоне-отделителе и доохлаждении (осушка) газовой фазы в теплообменнике ступени II с целью получения водорода заданного качества.

## 4.3. Научные аспекты выбора технологии преобразования тепловой энергии пароводородного рабочего тела в электроэнергию

Благодаря высокотемпературному и высоконапорному потоку пароводородной смеси открывается широкий спектр возможностей использования реакторов ГТОА в энергетике. В принципе, обеспечивается возможность организации производства энергии по циклам Ренкина, Брайтона, Стирлинга, топливных элементов (ТЭ) и их комбинациям. Принципиально возможна организация одноконтурных и многоконтурных технологических схем производства энергии.

В одноконтурных схемах, как и обычно, система преобразования тепла устанавливается в первом контуре после реактора-генератора водорода, в двухконтурных отделяется теплообменным аппаратом. В одноконтурных схемах может быть рассмотрена газовая (пароводородная) турбина при условии глубокой очистки пароводородной смеси от твердых примесей. При использовании второго контура могут быть применены паровая турбина, газовая (воздушная или на другом рабочем теле) турбина, двигатель Стирлинга, термоэлектрические генераторы.

Для одноконтурных схем наиболее сложный вопрос – защита высокооборотного высокотемпературного лопаточного аппарата турбины от коррозионно-эрозионного воздействия оксидов алюминия и воды в области влажного пара. В двухконтурных (многоконтурных) схемах эта проблема снимается, поскольку теплоноситель второго контура (в частности, водяной пар) не содержит механических примесей.

Варианты использования потока пароводорода довольно разнообразны, и выбор того или иного способа утилизации пароводородной смеси зависит от ее термодинамических параметров (температура, давление, состав) на выходе из реактора, а также расходных характеристик. Как указано выше, оптимальной, с точки зрения кинетических характеристик реакции, является область температур 300–350 °С и давлений 10÷20 МПа, массовое отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} \approx 30 \div 50$. Поэтому практический интерес представля-

ют термодинамические схемы, использующие пароводородную смесь с этими термодинамическими параметрами. Термодинамические схемы утилизации пароводородной смеси с данными параметрами будут принципиально различаться типом сжигания водорода: схемы с использованием ТЭ и схемы с классическим сжиганием.

Энерготехнологический комплекс на основе реакторов ГТОА может как производить водород в качестве товарного продукта, так и одновременно с его получением в реакторах ГТОА сжигать для выработки электрической и других видов полезной энергии. При этом возможны два принципиально различных способа преобразования химической энергии водорода в электроэнергию: напрямую в ТЭ и через "классическое" сжигание с последующим преобразованием тепловой энергии в механическую, а затем в электрическую. Как показывает анализ текущего состояния водородных технологий, наиболее подходящими ТЭ, работающими с водородом, являются ТЭ с твердополимерными мембранами (ТПТЭ), расплав-карбонатные и фосфорнокислые. Причем, в отличие от двух последних типов, ТПТЭ требуют достаточно чистого и сухого водорода. К классическим схемам преобразования энергии водорода можно отнести ДВС на водороде (пароводороде) и ГТУ. На рис. 61 представлены предполагаемые диапазоны использования того или иного способа утилизации водорода в зависимости от мощности энергоустановки.

Как было сказано ранее, температура и давление пароводорода, выходящего из реактора, довольно высокие (570÷630 К, 10÷20 МПа) и превышают предельные допустимые значения таковых в ТЭ и камерах сгорания. Для ТЭ, как правило, необходимы давления 0,1÷1 МПа, для КС – не более 5 МПа.

Наиболее простым способом понижения давления является дросселирование газа. Однако в таком случае работоспособность пароводорода резко уменьшается, а его энтальпия может быть использована только для получения низкопотенциального тепла.

Еще один способ генерации тепла – утилизация энтальпии пароводорода в теплообменнике без потерь давления. В этом случае на выходе из теплообменника можно получать компримированный водород высокой чистоты (чем больше давление и ниже температура на выходе из теплообменника, тем суше водород). Тепло конденсации может быть преобразовано в электрическую энергию в схеме с паровой турбиной средних параметров. Электрическая энергия, производимая этой турбиной, обеспечивает собственные нужды энерготехнологического комплекса. Установка, работающая по данной схеме, производит товарные ком-



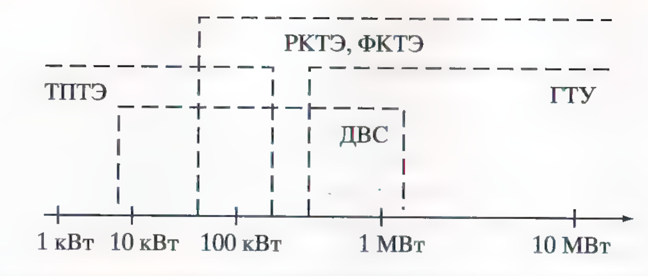



**Рис. 61.** Тип энергоустановки, утилизирующей водород, в зависимости от ее мощности: ТПТЭ – ТЭ с твердым полимерным электролитом; РКТЭ – расплав-карбонатные ТЭ; ФКТЭ – фосфорнокислые ТЭ

примированный водород и продукты окисления алюминия без дополнительных затрат электроэнергии от внешнего источника.

Преобразование энтальпии пароводорода, выходящего из реакторов ГТОА, напрямую в электрическую энергию может быть осуществлено с помощью турбины. Далее, в зависимости от того сжигаем мы водород в камере сгорания (или ДВС) или направляем его в ТЭ, зависит дальнейшая цепочка энергетических устройств. Тем самым, выбор основных принципиальных схем преобразования энтальпии пароводорода в полезные виды энергии зависит от типа сжигания водорода. При этом целесообразным представляется использование пароводородной турбины перед устройствами, утилизирующими водород.

***Паровые турбины***

Установка на основе ГТОА может рассматриваться в качестве энерготехнологического комплекса по производству товарных гидроксида алюминия и водорода, а также электроэнергии. В этом случае утилизация энтальпии пароводорода, выходящего из реактора, осуществляется в теплообменнике без потерь давления. Таким образом, на выходе из теплообменника получается компримированный водород. Тепло, снятое в теплообменнике, имеет температурный напор ~300 °С и может быть направлено во второй контур с паровой турбиной. Возможная схема такой установки показана на рис. 62. Теплообменный аппарат *2* для первого контура служит конденсатором, для второго – парогенератором. В качестве рабочего тела второго контура используется водяной пар умеренных параметров. При параметрах пара, характерных для блочных противодавленческих турбин типа *Р* (мощность 0,5–1,2 МВт, $P_0$ = 1,3–2,8 МПа, $t_0$ = 190–350 °С), КПД энергоблока находится на уровне 12–20%. Стоит отметить, что приведенная схема идеальна именно для закачки водорода в баллоны: сохраняется высокое давление, что в свою очередь способствует отделе-

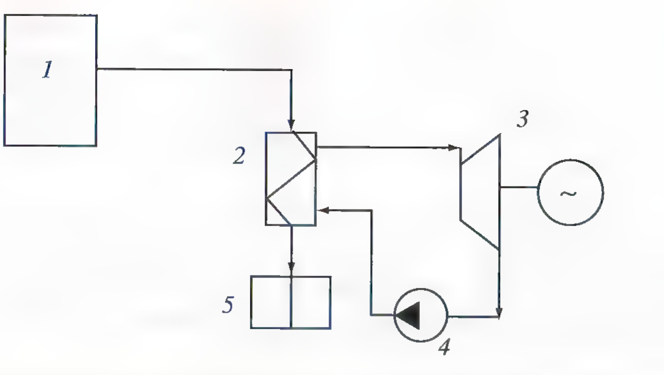



**Рис. 62.** Энерготехнологический комплекс по производству товарных гидроксида алюминия и водорода, а также электроэнергии: *1* – реактор ГТОА; *2* – конденсатор-парогенератор; *3* – паровая турбина; *4* – циркуляционный насос; *5* – баллоны

нию пара от водорода. Основное преимущество данной схемы – ее простота.

Если рассмотреть паротурбинный цикл (без промперегрева и регенерации) с весьма умеренными параметрами: "острый" пар – 3 МПа/562 К, давление в конденсаторе 1 атм, внутренний КПД 0,7, то термодинамический КПД такого цикла получится равным 10%, степень сухости пара на выходе из турбины – 0,94.

***Сегнерово колесо***

На сегодняшнем этапе работ представляется довольно перспективным использование в алюмо-водородных энергетических установках сегнерова колеса. Сегнерово колесо (одноступенчатая турбина тангенциального типа) представляет собой турбодроссельное устройство, предназначенное для преобразования энергии струи газа пароводородной смеси в механическую энергию за счет располагаемого давления смеси на выходе из реактора (до 15 МПа). Такие турбоустановки ориентированы на прямую подачу двухфазной смеси (без предварительного отделения газовой фазы), что позволяет использовать кинетическую энергию всего потока, образующегося в реакторах ГТОА.

Конструктивно турбина представляет собой диск (с каналами для прохода смеси) с тангенциально расположенными сопловыми вставками. Вставки (сменные) – цилиндрические сверхзвуковые сопла, истечение газа из которых создает крутящий момент, передаваемый на вал турбины, который, в свою очередь, передает энергию вращения колеса непосредственно электрогенератору. Одноступенчатое сегнерово колесо имеет 100%-ную реактивность, что заметно снижает эрозию сопел. Тем не менее, при



работе на ПГС с абразивной пылью (оксиды Al) износу подвергаются элементы конструкции (в основном сопла), обтекаемые высокоскоростным потоком. Материал сменных сопловых вставок – износостойкие стали и сплавы, металлокерамика, керамика, надежно работающие в диапазоне параметров ГТОА.

Сегнерово колесо имеет ряд преимуществ. Во-первых, оно может работать при малых расходах рабочего тела (а значит, при малой мощности). Во-вторых, наличие сменных сопловых вставок позволяет увеличить срок службы даже в запыленных потоках.

Важным преимуществом одноступенчатой турбины являются простота изготовления и обслуживания, ремонтопригодность, надежность работы. КПД для малых мощностей (единицы-десятки киловатт) – 5–10%, для сотен киловатт – 15–20%.

***Двигатели Стирлинга***

В качестве одного из типов теплового двигателя, применение которого в блоке с генератором пароводородной смеси имеет ряд удобств, рассматривается двигатель Стирлинга. Двигатель Стирлинга – двигатель с внешним подводом и регенерацией тепловой энергии, преобразуемой в полезную механическую работу. Цикл Стирлинга – замкнутый регенеративный цикл, состоящий из двух последовательно чередующихся процессов – изотермического и изохорического. Рабочее тело двигателя Стирлинга – гелий, водород, воздух. В сравнении с другими аналогами энергетическая установка на основе двигателя Стирлинга – с подводом тепловой энергии от внешнего источника – может работать на любом виде топлива или теплоносителе (греющая среда). По удельным энергетическим характеристикам (кВт/кг) энергоустановка (ЭУ) с двигателем Стирлинга подобна ЭУ с дизельным двигателем. В нашей стране двигатель Стирлинга не производится и в промышленности не используется.

Анализ характеристик двигателей Стирлинга при их использовании в одноконтурных схемах показывает, что одной из главных причин снижения эффективности двигателя является неизотермичность подвода тепла к рабочему телу в нагревателе и его отвода в холодильнике. Для энерготехнологического комплекса на базе ГТОА подвод большей части тепла к рабочему телу двигателя может осуществляться по изотерме (близкой к температуре насыщения пара в смеси, равной 310 °С). При работе двигателя Стирлинга по теплофикационному режиму отвод тепла в теплофикационный контур также может быть изотермическим ($t_{ср}$ ~ 90 °С). Ожидаемый КПД собственно двигателя Стирлинга в этом случае составит 15–20%. Максимальный КПД, достижимый в двигателе Стирлинга при работе в составе энерготехнологического




**Рис. 63.** Схема с использованием ТЭ: *1* – реактор ГТОА; *2* – пароводородная турбина; *3* – конденсатор; *4* – ТЭ; *5* – внутренний теплообменный аппарат ТЭ

комплекса с подводом тепла от пароводородной смеси, может составить 30% (при температуре подвода тепла ~ 1000 К). Во всех случаях требуется существенная переработка теплообменника-нагревателя рабочего тела двигателя и значительная модернизация тепловой и конструктивной схем двигателя.

### *Топливные элементы*

Одним из важных и естественных направлений повышения тепловой эффективности функционирования автономных систем энергоснабжения является переход к созданию и широкому внедрению гибридных энерготехнологических комплексов, включающих газогенераторную установку, тепловые двигатели реакторного контура, батарею ТЭ, паровую, газопаровую или газовую турбину с утилизацией тепла конденсации рабочего тела и тепла уходящих газов для нужд теплофикации. Такие схемы представляют собой весь спектр технически осуществимых комбинаций схем традиционной и “водородной” энергетики.

На рис. 63 представлена одна из наиболее эффективных схем с ТЭ. Более подходящими ТЭ для этой схемы являются ВВТЭ ТПЭ и фосфорнокислые из-за относительно невысокой температуры пароводорода в реакторе. Перед ТЭ в схеме предлагается использовать пароводородную турбину *2*. После расширения пароводорода, прежде чем направить его в ТЭ *4*, необходимо сконденсировать пар в конденсаторе *3*, так как все современные батареи ТЭ работают на сухом водороде. Теплота конденсации пара в этом случае представляет низкопотенциальное тепло, величина и максимальная температура которого определяются давлением за пароводородной турбиной.

В таблице 8 представлены мощность пароводородной турбины, конечная температура *T*, конечные парциальные давления пара и водорода $P_{H_2O}$ и $P_{H_2}$, коэффициент сухости пара *X* и тепловая мощность конденсации пара в зависимости от конечного давления расширения *P* пароводорода. Внутренний КПД был



Таблица 8

**Мощность пароводородной турбины и тепловая мощность конденсации пара в зависимости от конечного давления расширения *P* пароводорода; $\eta_{внутр} = 0,8$**

| *P*, МПа | Мощность турбины, Вт | *T*, К | $P_{H_2O}$, МПа | $P_{H_2}$, МПа | *X* | Тепло конденсатора, Вт |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 29536 | 365,52 | 0,077 | 0,023 | 0,75 | 68525 |
| 0,2 | 26431 | 385,25 | 0,154 | 0,046 | 0,76 | 68029 |
| 0,3 | 24533 | 397,96 | 0,231 | 0,069 | 0,77 | 67611 |
| 0,4 | 23142 | 407,56 | 0,308 | 0,092 | 0,78 | 67170 |
| 0,5 | 21989 | 415,39 | 0,385 | 0,115 | 0,78 | 66925 |
| 0,6 | 21041 | 422,03 | 0,462 | 0,138 | 0,79 | 66600 |
| 0,7 | 20175 | 427,84 | 0,539 | 0,161 | 0,79 | 66368 |
| 0,8 | 19454 | 433,02 | 0,616 | 0,184 | 0,79 | 66162 |
| 0,9 | 18838 | 437,69 | 0,693 | 0,207 | 0,80 | 65856 |
| 1,0 | 18240 | 441,97 | 0,770 | 0,230 | 0,80 | 65622 |

принят $\eta_{внутр} = 0,8$. Начальное давление было принято равным $P_0 = 15$ МПа, $T_0 = 600$ К, отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} = 40$, величины электрической и тепловой мощностей приведены на 1 г/с расхода водорода.

С увеличением противодавления, с одной стороны, уменьшается работа, а с другой – возрастает температура тепла, передаваемого на теплофикацию при практически неизменной величине этого тепла. С увеличением необратимости процесса расширения смеси сухого насыщенного пара и водорода уменьшается работа турбины, растет степень сухости пара *X* на выходе из нее и, соответственно, увеличивается тепло конденсации пара.

После конденсации пара и отделения влаги водород подается в ТЭ. Для расчета термодинамической эффективности схем, использующих ТЭ в качестве устройства, утилизирующего водород, необходимо и достаточно знать только электрический КПД ТЭ. Не разделяя ТЭ по их типам, отметим, что современные показатели КПД ТЭ всех, рассмотренных нами ранее, типов находятся, с учетом питания элементов обвязки (воздушные компрессоры, циркуляционные насосы), в интервале 40÷50%.

В этом случае на 1 г/с водорода в ТЭ получаем ≈50 кВт электричества и ≈50 кВт тепла. Оценим потенциальный электриче-

ский КПД и коэффициент использования топлива (КИТ) в рассмотренной нами схеме. На образование 1 г водорода необходимо 9 г алюминия, теплота сгорания которого составляет 30,6 кДж/г. В пересчете на 1 г/с водорода получаем знаменатель электрического КПД и КИТ 30,6 × 9 = 275,4 кВт.

Числитель электрического КПД складывается из работы пароводородной турбины (20–30 кВт) и ТЭ (50 кВт). Электрический КПД получается равным 25÷30%. Числитель КИТ складывается из работы пароводородной турбины (20–30 кВт) и ТЭ (50 кВт), а также тепла конденсатора (60–65 кВт) и ТЭ (50 кВт). КИТ получается равным 65÷70%. Еще раз отметим, что тепло, получаемое по этой схеме, является низкопотенциальным и практически не может быть использовано для преобразования в электрическую энергию.

### *ГТУ*

Возможно построение энергетических установок на базе ГТОА с использованием газотурбинных технологий. Наиболее простой вариант такой схемы изображен на рис. 64. В данном случае пароводородная смесь после расширения в пароводородной турбине *2* поступает в КС *4*. В КС с помощью компрессора *5* подается воздух. Продукты сгорания расширяются в парогазовой турбине *3*, после чего тепло отработавших газов утилизируется в теплообменнике-утилизаторе *6*.

Расчет параметров сжатия газов в компрессоре и горения в КС выполнен стандартно. Программный расчетный модуль ИВТАН-ТЕРМО содержит целый ряд различных компрессоров и КС.

Изменение параметров пароводородной и ПГС изображено в *i–s* диаграмме на рис. 65. Отметим, что такое представление носит условный характер, так как в процессах 0–1, 1–3, 3–4, и 2′–2 участвуют различные по роду вещества и количественным характеристикам рабочие тела. Процесс 0–1 – расширение пароводородной смеси в пароводородной турбине; 1–3 – процесс смешения пароводорода с воздухом и одновременно сжигание; 3–4 – расширение продуктов сгорания в парогазовой турбине; 2′–2 – сжатие воздуха в компрессоре.

**Рис. 64.** Схема со сжиганием водорода в КС (без регенерации): *1* – реактор ГТОА; *2* – пароводородная турбина; *3* – парогазовая турбина; *4* – КС; *5* – компрессор; *6* – теплообменник-утилизатор



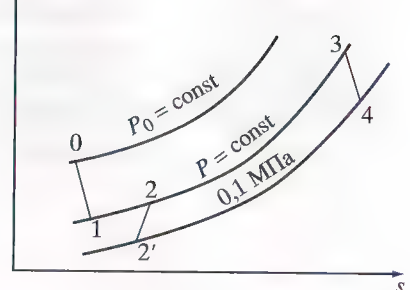



**Рис. 65.** *i–s* диаграмма для пароводородной и ПГС (пояснения см. в тексте)

Расчеты показывают, что в зависимости от типа регенерации и использования бинарных циклов КПД энергетических установок на базе реакторов ГТОА и ГТУ технологий меняется от 22% до 44%. КИТ этих схем так же высок ~ 60–80%. Следовательно, вариант с классическим сжиганием водорода не уступает схемам с ТЭ по термодинамической эффективности, а в плане эксплуатационных и капитальных затрат они намного выгоднее (700 $ против 2000 $ за кВт установленной мощности).

Существенный прорыв, достигнутый в технологии создания газовых микротурбин, выдвигает их в число одних из главных претендентов на роль основного электрогенерирующего агрегата для организации локальных систем электроснабжения на базе реакторов ГТОА. В настоящее время на энергоустановках страны эксплуатируются разработанные в свое время на базе авиационных и судовых двигателей ГТУ мощностью от 1,0 до 20 МВт. Значительное число таких ГТУ, работающих на газотурбинном и дизельном топливе, используется в изолированных от энергосистем или слабо связанных с ними отдельных районах Севера, Восточной Сибири и Дальнего Востока. В некоторых случаях тепло выхлопных газов ГТУ используется для производства горячей воды или пара низкого давления. В мировой энергетике также наблюдается значительный спрос на электрогенерирующие устройства малой мощности. Необходимость в таких разработках связана с отсутствием на рынке надежных, высокоресурсных автономных источников электроснабжения мощностью от 30 до 500 кВт с низким уровнем эмиссии, небольшими затратами на обслуживание и эксплуатацию. Работы над созданием микрогазотурбинных установок мощностью 45–100 кВт начались в США, Японии и Европе в начале 1990-х годов.

Характерные особенности мини-электрогенераторов – экологическая чистота, низкая себестоимость электроэнергии, воз-

можность когенерации, близость к потребителю, отсутствие необходимости в дорогостоящих линиях электропередачи. КПД производства электроэнергии микротурбинных установок микроГТУ – 15–19% (когенерационные установки без рекуператоров) и 25–38% (с рекуперацией тепла). Наброс нагрузки может достигать 100%, диапазон изменения нагрузки 0–100%.

# 5

# Энерготехнологические установки на основе реакторов гидротермального окисления алюминия

## 5.1. Разработка и исследование работы экспериментальной когенерационной энергоустановки

Результаты предыдущих исследований позволили приступить к разработке и созданию на основе реактора ГТОА экспериментальной когенерационной энергетической установки КЭУ-10. Число 10 в обозначении “КЭУ-10” означает проектную производительность данной установки по водороду – 10 нм$^3$/ч. КЭУ-10 это первая в мире энергетическая установка, основанная на реакторе ГТОА и способная вырабатывать полезную электрическую и тепловую энергию для конечного потребителя.

Далее будут представлены состав КЭУ-10, принцип и особенности ее работы, а также результаты испытаний. На основе результатов испытаний был выполнен расчет основных технических характеристик и энергетических показателей КЭУ-10, а также проведен анализ термодинамической и экономической эффективности способа когенерации энергии, реализованного в КЭУ-10.

### *5.1.1. Устройство когенерационной энергоустановки*

Основные элементы экспериментальной установки КЭУ-10 представлены на рис. 66. Ключевым звеном экспериментальной установки КЭУ-10 является реакторный блок, в котором на основе разработанного способа окисления микронных порошков алюминия в среде влажного насыщенного пара организован непрерывный процесс получения водорода и тепловой энергии. В качестве энергетического устройства, утилизирующего водород, выбран электрохимический генератор (ЭХГ) на основе водородно-воздушных топливных элементов (ВВТЭ). Генерируемая ЭХГ в постоянном токе электрическая энергия подается в

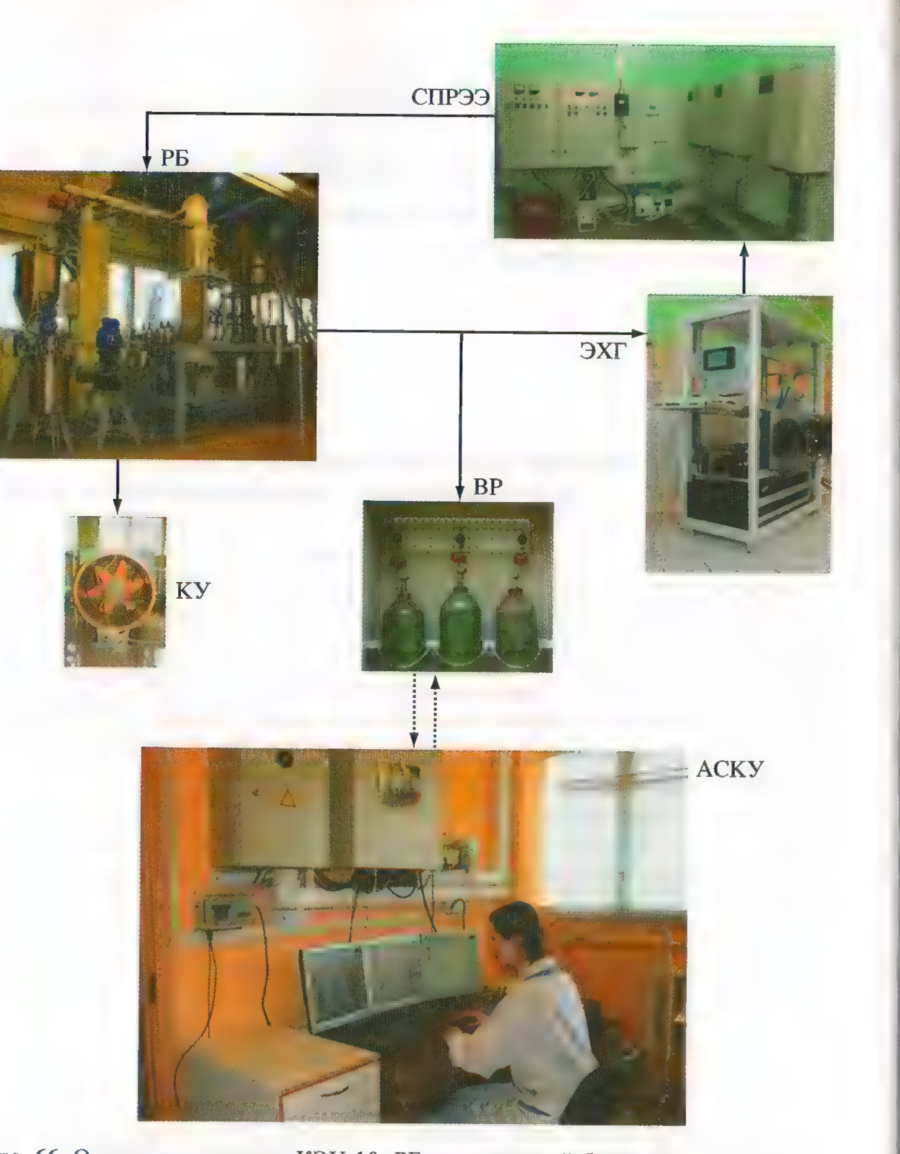



**Рис. 66.** Основные элементы КЭУ-10: РБ – реакторный блок; КУ – калориферное устройство; ВР – водородная рампа; ЭХГ – электрохимический генератор; СПРЭЭ – система преобразования и распределения электрической энергии; АСКУ – автоматизированная система контроля и управления

систему преобразования и распределения электрической энергии (СПРЭЭ). СПРЭЭ позволяет переключать питание собственных нужд КЭУ-10 с промышленной сети на потребление от ЭХГ, обеспечивая тем самым автономную, не зависящую от внешнего



электропитания работу всего экспериментального комплекса. Запуск и вывод установки на рабочий режим могут осуществляться с помощью блока аккумуляторных батарей (АКБ), входящего в состав СПРЭЭ, что позволяет не запасать водород на борту установки в режиме ожидания.

Тепловая энергия, вырабатываемая реакторным блоком, преобразуется в полезное тепло нагрева помещения с помощью калориферного устройства (КУ). Для обеспечения надежности работы ЭХГ в составе КЭУ-10 используется водородная рампа, позволяющая сглаживать неравномерности электрического потребления, а в его отсутствии запасать вторичный энергоноситель в баллонах. Управление экспериментальной установкой осуществляется оператором из пультовой комнаты с помощью автоматизированной системы контроля и управления (АСКУ).

### *Реакторный блок*

Внешний вид реакторного блока и его принципиальная схема представлены на рис. 67, *а* и *б*. Непрерывный процесс получения водорода и тепловой энергии в реакторном блоке основан на непрерывной подаче в реактор объемом $V_р = 7{,}5$ л исходных реагентов – воды и алюминия и одновременном непрерывном выводе из реактора продуктов реакции – окислов алюминия, водорода и водяного пара. Алюминиевый порошок в реактор подается в виде суспензии с водой в заданном массовом соотношении. Суспензия приготавливается в смесителе, куда алюминий поступает из бункера дозатора порошка с помощью дозирующего шнекового устройства, а вода с помощью дозирующего насоса поступает из бака дистиллированной воды. Уровень суспензии в смесителе в ходе работы КЭУ-10 поддерживается в заданном интервале. Необходимое массовое соотношение воды и алюминия в суспензии достигается за счет предварительной настройки частотных регуляторов двигателей соответствующих дозирующих устройств.

Из смесителя в реактор суспензия подается с помощью дозировочного насоса высокого давления. Продукты реакции ГТОА выводятся сверху и снизу реактора. При этом сверху выводится газовая фаза продуктов – это смесь водорода и водяного пара, а снизу выводятся гидроксид алюминия и вода в жидкой фазе. Полнота окисления алюминия обеспечивается за счет поддержания необходимого объема конденсированной фазы продуктов реакции в нижней части реактора. Последнее реализуется с помощью бесконтактного датчика уровня конденсированной фазы, который управляет выводом продуктов реакции снизу реактора. Вывод




**Рис. 67.** Внешний вид реакторного блока (*а*) и принципиальная схема реакторного блока (*б*): *1* – смеситель; *2* – дозатор порошка; *3* – насос дозирования воды; *4* – бак дистиллированной воды; *5* – дозировочный насос высокого давления (ДНВД); *6* – реактор; *7* – клапан переменного сечения; *8* – бесконтактный датчик уровня; *9* – конденсатор; *10* – осушитель водорода; *11* – сборники конденсата; *12* – теплообменный аппарат; *13* – бак воды охлаждения; *14* – насос воды охлаждения; *15* – емкость приема окислов алюминия; $T_{к1}$ – $T_{к3}$, $T_1$ – $T_8$ – датчики температуры; $P_1$ – $P_5$ – датчики давления; $L_1$ – $L_3$ – датчики уровня; ОК1–ОК8 – отсечные клапаны; ОБК1, ОБК2 – обратные клапаны

продуктов реакции сверху реактора осуществляется с помощью управляемого клапана переменного сечения.

Смесь водяного пара и водорода из реактора подается в теплообменный аппарат, в котором она передает свое тепло воде охлаждения. Тепло, полученное в теплообменном аппарате, идет на нагрев воды охлаждения и нагрев помещения с помощью калориферного блока. Из теплообменного аппарата водород и конденсированная вода поступают в конденсатор, откуда водород через осушитель подается на ЭХГ и водородную рампу, а вода периодически сбрасывается в сборник конденсата. Твердые продукты реакции выводятся из реактора в емкость приема окислов



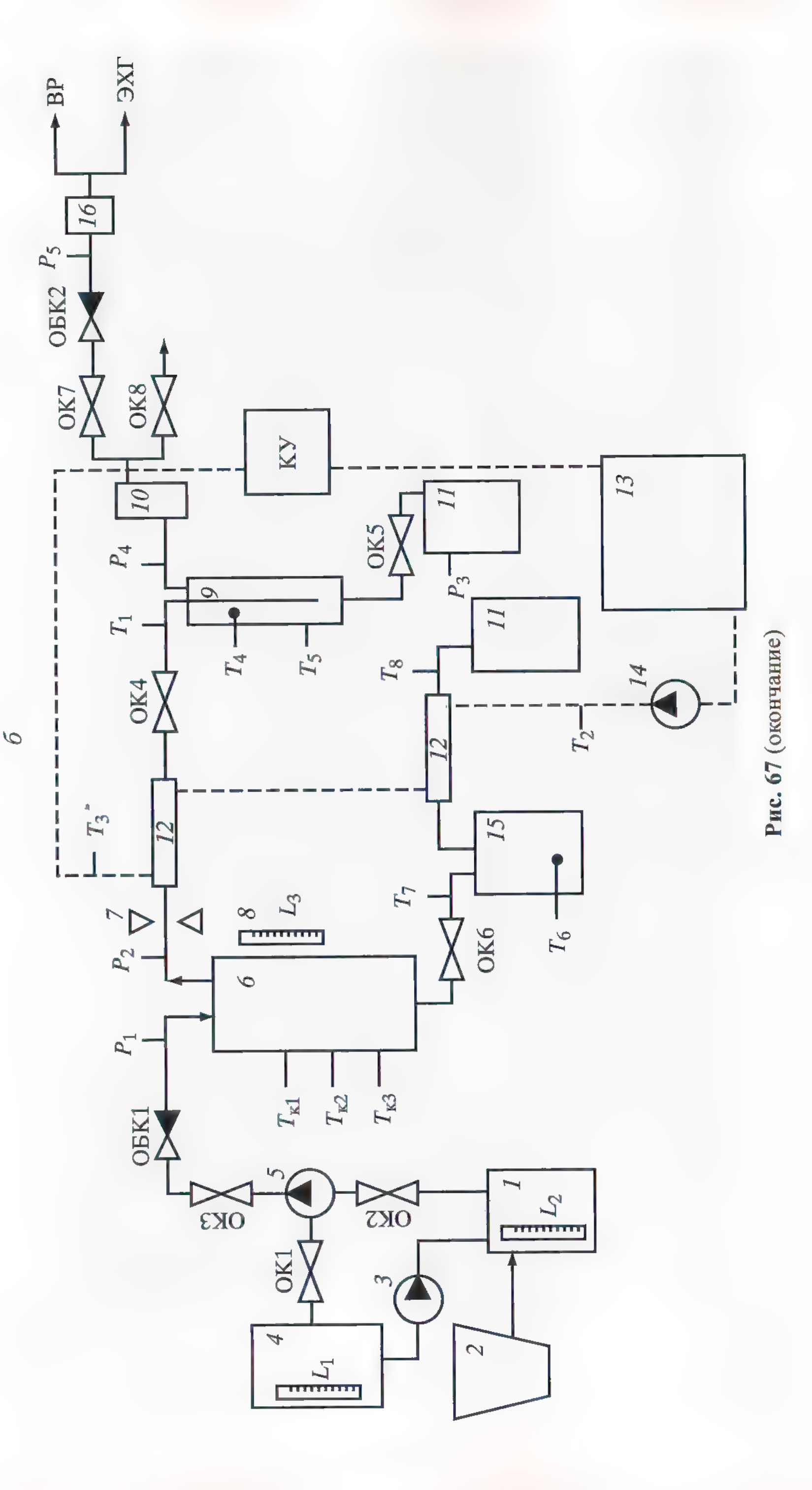



**Рис. 67** (окончание)



алюминия. Образующийся при этом водяной пар поступает в теплообменный аппарат, из которого конденсированная вода сливается в сборник конденсата и возвращается в бак дистиллированной воды.

***Электрохимический генератор***

В качестве ЭХГ в составе КЭУ-10 используется батарея ВВТЭ ТПЭ HyPM HD16 производства Hydrogenics. ЭХГ снабжен собственной системой контроля и управления, а также системой охлаждения (рис. 68). Техническая характеристика ЭХГ представлена в табл. 9.

Таблица 9

**Основная техническая характеристика ЭХГ**

| Параметр | Единица измерения | Значение |
|---|---|---|
| Номинальная мощность | кВт | 16,5 |
| Диапазон выходного напряжения | В | 40…80 |
| Диапазон выходного тока | А | 0…350 |
| Количество ВВТЭ | штук | 80 |
| Максимальный электрический КПД | % | 56 |

Запуск и останов ЭХГ осуществляются с помощью его собственной системы управления. В процессе работы ЭХГ потребляет образующийся в реакторном блоке водород и вырабатывает электрическую и низкопотенциальную тепловую энергию. Электрическая энергия постоянного тока от ЭХГ подается в СПРЭЭ.

***Система преобразования и распределения электрической энергии***

СПРЭЭ состоит из инверторов напряжения фирмы Xantrex, блока АКБ, зарядного устройства и четырехступенчатых балластных сопротивлений БС1 и БС2 (рис. 69). При этом БС1 предназначено для имитации полезной нагрузки в постоянном токе, а БС2 – в переменном. Ступени БС1 и БС2 соединены между собой параллельно. Сопротивления ступеней БС1 составляют 3, 2, 1,3 и 1 Ом, а каждой из ступеней БС2 в переменном токе потребляется по 3 кВт электрической мощности. На БС1 напряжение подается напрямую от ЭХГ или АКБ, а на БС2 – через инвертор напряжения, который преобразует постоянное напряжение в переменное трехфазное. Ток от инвертора напряжения, помимо БС2, может поступать на общий для КЭУ-10 шкаф питания, а также на зарядное устройство для АКБ.





**Рис. 68.** ЭХГ на основе батареи Hydrogenics HyPM HD16: *1* – батарея ВВТЭ; *2* – система управления ЭХГ; *3* – система охлаждения ЭХГ

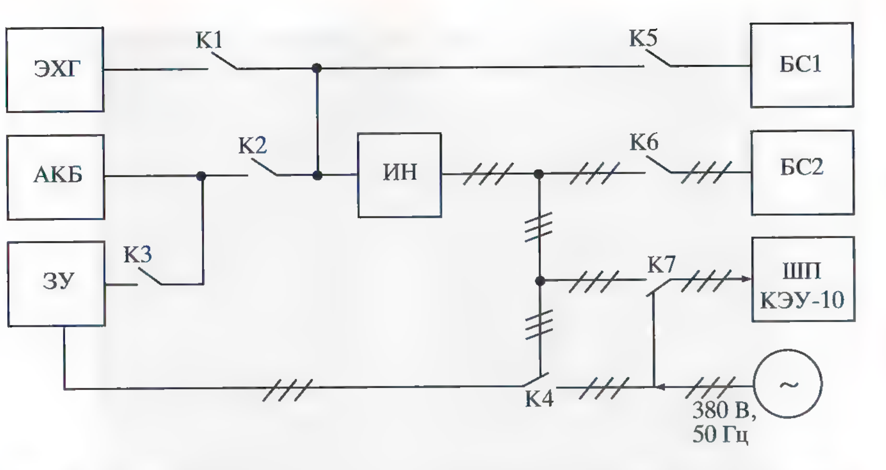



**Рис. 69.** Схема СПРЭЭ: АКБ – блок аккумуляторных батарей; ЗУ – зарядное устройство; ИН – инвертор напряжения; ШП – шкаф питания

Блок АКБ в СПРЭЭ предназначен для запуска КЭУ-10 и питания ее собственных нужд до начала выработки водорода в реакторном блоке. После запуска ЭХГ АКБ могут быть отключены и переведены в режим зарядки.

***Последовательность проведения испытаний КЭУ-10***

Основной задачей проведения испытаний КЭУ-10 была организация непрерывного режима работы всего экспериментального комплекса. В ходе испытаний изучались особенности работы как отдельных узлов КЭУ-10, так и всего экспериментального комплекса. В результате проведения испытаний рассчитывались основные технические характеристики и энергетические показатели энергоустановки. Полученные экспериментальные данные сравнивались с результатами выполненных в [84, 85] расчетно-аналитических исследований.

Процедура проведения испытаний КЭУ-10 включает в себя три основные стадии: предпусковые операции, рабочий режим и приведение установки в исходное состояние. В отличие от рабочего режима, в котором управление установкой осуществляется по заранее разработанному и запрограммированному в АСКУ алгоритму, стадии предпусковых операций и приведения установки в исходное состояние требуют для их выполнения непосредственного участия оператора экспериментальной установки.

Процесс подготовки подсистем и узлов КЭУ-10 к испытаниям состоит из подачи напряжения от блока АКБ на инвертор напряжения, подачи напряжения на шкаф питания и его включение, загрузки АСКУ и системы управления ЭХГ, продувки азотом



трубопроводов и оборудования, в которых во время испытаний обращается водород, предварительного разогрева реактора, приготовления первой порции суспензии в смесителе и открытия ручных клапанов на входах в ЭХГ и в баллоны водородной рампы. Для проведения испытаний к реакторному блоку подключаются 3 стандартных баллона по 40 л, закаченных водородом до начального давления 1 ÷ 4 МПа. Питание собственных нужд КЭУ-10 на стадии предпусковых операций осуществляется от промышленной сети 380 В, 50 Гц.

Реактор разогревается с помощью электрического нагревателя, смонтированного на его поверхности, до температуры не менее 300 °С. Во время нагрева реактора в него из бака дистиллированной воды с помощью дозировочного насоса высокого давления вводится необходимое для создания влажного насыщенного пара количество воды. Давление пара внутри реактора перед началом закачки в него алюминиевой суспензии составляет не менее 8 МПа.

Исходным топливом для КЭУ-10 могут служить порошки алюминия марок АСД-1, АСД-4 и АСД-6. Дисперсный алюминий и дистиллированная вода загружаются в смеситель с работающим перемешивающим устройством с помощью дозатора порошка и насоса дозирования воды соответственно. Частотные регуляторы двигателей дозирующих устройств настраиваются таким образом, чтобы массовое отношение вода/алюминий в суспензии находилось в интервале 7 ÷ 9.

Контроль и управление нагревом реактора и приготовлением первой порции суспензии в смесителе осуществляются с помощью АСКУ. Данные АСКУ и системы управления ЭХГ непрерывно сохраняются на жесткие диски соответствующих устройств на всем протяжении их работы.

После выполнения всех предпусковых операций оператор путем нажатия пусковой кнопки на одном из мониторов управления АСКУ переводит КЭУ-10 в рабочий режим, в котором все совершаемые в установке операции, за исключением пуска и останова ЭХГ, автоматизированы. Сразу после нажатия пусковой кнопки происходит переключение питания шкафа питания с промышленной сети на АКБ через инвертор напряжения. Безопасность такого переключения обеспечивается за счет использования в шкафе питания источника бесперебойного питания.

Далее запускается дозировочный насос высокого давления и начинает закачивать суспензию из смесителя в реактор. В результате реакции окисления алюминия в среде влажного насыщенного пара давление внутри реактора растет и при достижении заданного значения открывается клапан ОК4, через который образующая-

ся смесь пара и водорода поступает в теплообменный аппарат (см. рис. 67, *б*). Одновременно с открытием ОК4 запускается насос воды охлаждения. После открытия ОК4 поддержание давления внутри реактора осуществляется с помощью клапана переменного сечения в соответствии с разработанным алгоритмом управления. Регулируемый диапазон давления в реакторе находится в интервале 10 ÷ 20 МПа. Дозировочный насос высокого давления обеспечивает подачу алюминия в реактор с производительностью 2 ÷ 3 г/с, необходимой для образования 10 нм$^3$/ч водорода.

При заполнении реактора твердыми продуктами реакции до определенного уровня, контролируемого бесконтактным датчиком уровня, происходит их частичный вывод снизу реактора в емкость приема окислов алюминия. В номинальном режиме работы объем конденсированной фазы продуктов реакции занимает не менее 60% объема реактора ($V_р$ = 7,5 л), что обеспечивает необходимую для полноты окисления продолжительность выдержки алюминия в среде влажного насыщенного пара (свыше 200 с).

В первые минуты работы реакторного блока предусмотрена продувка образующимся водородом конденсатора и осушителя водорода путем сброса его в атмосферу через клапан ОК8. Затем, при достижении в конденсаторе определенного давления, открывается клапан ОК7, через который образующийся в реакторе водород поступает в ВР и на ЭХГ. Скапливающаяся в конденсаторе вода периодически сбрасывается из него в сборник конденсата.

После открытия ОК7 оператор КЭУ-10 запускает ЭХГ путем нажатия соответствующей пусковой кнопки на мониторе его собственной системы управления (см. рис. 68). Вначале ЭХГ подключается к двум ступеням БС1, затем включается в параллельную работу с АКБ на собственные нужды установки, после чего догружается оставшимися двумя ступенями БС1. Такая последовательность подключения обеспечивает надежную совместную работу ЭХГ и инвертора напряжения, так как подача напряжения свыше 70 В на инверторную систему не рекомендуется ее фирмой-производителем. Электрическая система собственных нужд КЭУ-10 включает в себя одновременно асинхронные трехфазные и однофазные двигатели переменного тока, при этом двигатель дозировочного насоса высокого давления имеет сильный колебательный характер нагрузки, в связи с чем АКБ в процессе работы ЭХГ на собственные нужды в целях безопасности батареи ВВТЭ не отключается.

Вырабатываемая реакторным блоком тепловая энергия идет на нагрев воды охлаждения. При достижении температуры воды в баке воды охлаждения заданного значения включается калориферное устройство, интенсифицирующее процесс передачи тепла в помещение. Отключение калориферного устройства происходит при понижении температуры воды в этом баке до заданного значения.



Продолжительность рабочего режима КЭУ-10 ограничивается объемом запасаемого в бункере дозатора порошка алюминия, позволяющего реакторному блоку работать в непрерывном режиме до пяти часов с производительностью по водороду 10 нм$^3$/ч. Процесс останова и частичного приведения установки в исходное состояние запускается нажатием соответствующей кнопки на мониторе АСКУ.

После нажатия остановочной кнопки дозировочный насос переключается со смесителя на бак с дистиллированной водой и промывает реактор и соответствующие трубопроводы в течение 30 с, после чего отключается. Спустя 3 мин после окончания закачки суспензии твердые продукты реакции полностью удаляются из реактора, из конденсатора сбрасываются остатки воды, выключается насос охлаждения.

После отключения дозировочного насоса высокого давления питание шкафа питания переключается обратно с инвертора напряжения на промышленную сеть и отключается АКБ. В результате этого ЭХГ остается нагружен только на 4 ступени БС1. Останов ЭХГ производится после понижения давления в водородной рампе до исходного значения. Остатки водорода в реакторе, конденсаторе и осушителе сбрасываются в атмосферу.

Дальнейший процесс приведения КЭУ-10 в исходное состояние состоит из закрытия ручных клапанов на входах в ЭХГ и в баллоны водородной рампы, слива воды из сборников конденсата, выгрузки продуктов реакции из емкости приема окислов алюминия, промывки смесителя и емкости приема окислов алюминия, продувки азотом трубопроводов и оборудования, в которых во время испытаний обращался водород, загрузки бункера дозатора порошка и бака дистиллированной воды необходимым количеством исходных реагентов, зарядки блока АКБ с помощью зарядного устройства, сохранения информации и выключения АСКУ, системы управления ЭХГ и шкафом питания.

### *5.1.2. Исследование работы когенерационной энергоустановки*

Рассмотрим результаты одного из испытаний КЭУ-10, выполненного в соответствии с представленной выше последовательностью его проведения. В ходе предпусковых операций данного испытания внутри реактора были созданы условия влажного насыщенного пара с давлением 13 МПа и температурой 330 °С, а в

смесителе приготовлена первая порция водной суспензии порошка алюминия АСД-4 с массовым соотношением вода/алюминий 9,1 : 1. К реакторному блоку были подключены 3 баллона с водородом с общим начальным давлением 2,6 МПа. На подготовку установки к рабочему режиму испытания от внешней промышленной сети суммарно было затрачено 2,7 кВт · ч электрической энергии. В момент переключения питания шкафа питания КЭУ-10 с промышленной сети на питание от блока АКБ через инвертор напряжения экспериментальный комплекс потреблял мощность 0,9 кВт.

Продолжительность работы реакторного блока (РБ) в режиме закачки суспензии в реактор в данном эксперименте составила 1 час. На рис. 70 приведены температуры корпуса реактора $T_{к1}$, $T_{к2}$, $T_{к3}$ и давление внутри него $P_2$ в ходе испытания. Алгоритм работы клапана переменного сечения был настроен на поддержание внутри реактора давления 14 ÷ 16 МПа. Температура реактора в эксперименте установилась на уровне 320 ÷ 327 °С. Падение температур и давления в конце испытания связаны с промывкой реактора и выводом конденсированной фазы продуктов реакции из него.

В ходе испытания в смеситель с помощью дозатора порошка и насоса дозирования воды суммарно было загружено соответственно 9,6 кг алюминия и 76 л воды. После останова реакторного блока в смесителе осталось 2,1 л неиспользованной суспензии. При этом в реактор за весь эксперимент было введено 9,34 кг алюминия, а воды с учетом начального впрыска во время нагрева реактора – 75 л. Отметим, что установившаяся в реакторе равно-

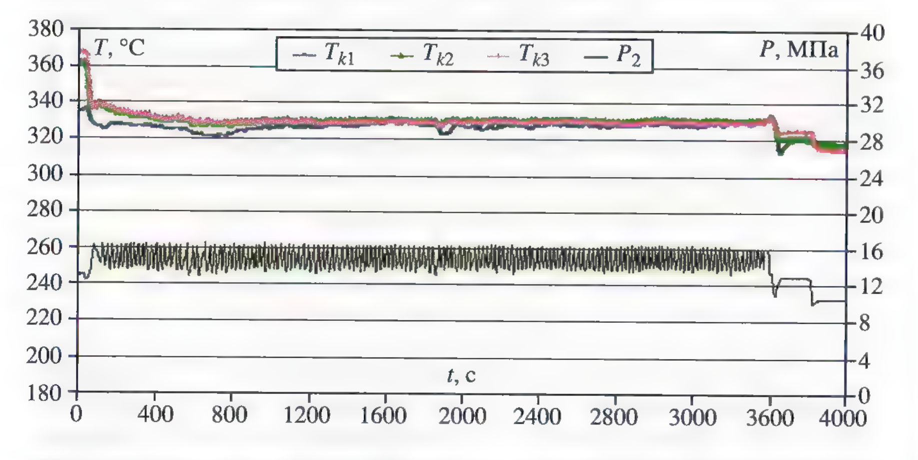



**Рис. 70.** Температуры корпуса реактора $T_{к1}$, $T_{к2}$, $T_{к3}$ и давление внутри него $P_2$ во время рабочего режима испытания КЭУ-10



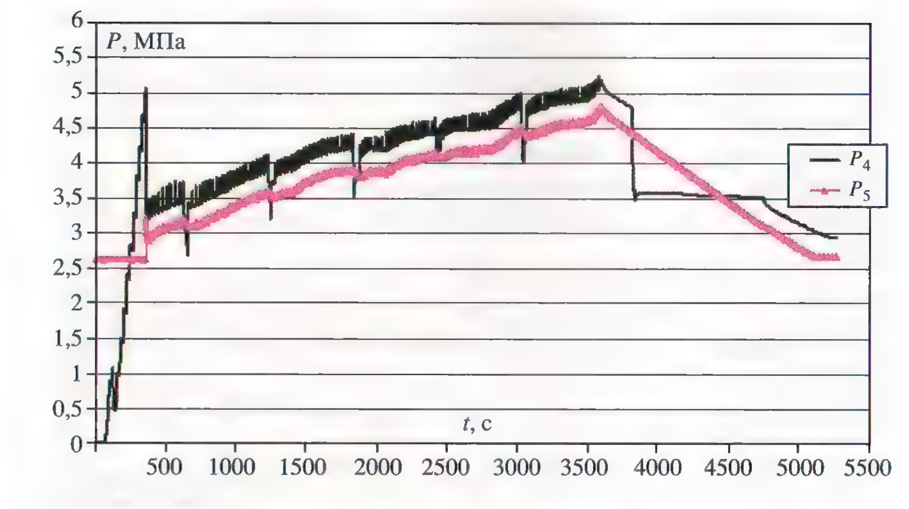



**Рис. 71.** Давления в конденсаторе $P_4$ и на входе в водородной рампе $P_5$ во время испытания КЭУ-10

весная средняя за эксперимент температура 324 °С при среднем за эксперимент давлении реактора 15 МПа и массовом отношении вода/алюминий в реакторе 75 кг/9,34 кг ≈ 8 согласуется с результатами расчетно-аналитических исследований [85, 86].

Давления в конденсаторе $P_4$ и на входе в водородной рампе $P_5$ показаны на рис. 71. На рис. 72 приведены температура газового объема конденсатора $T_4$ и его нижней части корпуса $T_5$, а также температура бака охлаждающей воды $T_2$. После того как давление в конденсаторе выросло до 1 МПа, была осуществлена его продувка поступающим из реактора водородом в атмосферу через клапан ОК8. ОК8 закрылся при давлении 0,6 МПа. Далее при достижении давления в конденсаторе 5 МПа открылся клапан ОК7, и водород из реакторного блока начал поступать в водородную рампу и на ЭХГ. Перепад давления между конденсатором и водородной рампой создавался за счет ОБК2 (см. рис. 67, *б*). При повышении температуры бака охлаждающей воды до 53 °С было включено калориферное устройство, а при ее понижении до 48 °С – выключено. В течение 1 часа работы реакторного блока сброс воды из конденсатора был осуществлен 5 раз. При каждом сбросе давление и температура в конденсаторе уменьшались, так как с водой частично выводился и водород (как растворенный в этой воде, так и в газовой фазе). После останова реакторного блока из конденсатора также была сброшена накопленная в нем вода, в результате чего давление в нем некоторое время оставалось ниже давления в водородной рампе. ЭХГ после останова ре-

акторного блока потреблял водород из водородной рампы и конденсатора, пока давление в водородной рампе не опустилось до начального значения 2,6 МПа. Точка росы по показаниям измерителя влажности водорода, поступаемого в водородную рампу и на ЭХГ, составила в эксперименте не более 25 °C.

На рис. 73 представлено распределение электрических мощностей в ходе испытания. В первые минуты работы реакторного

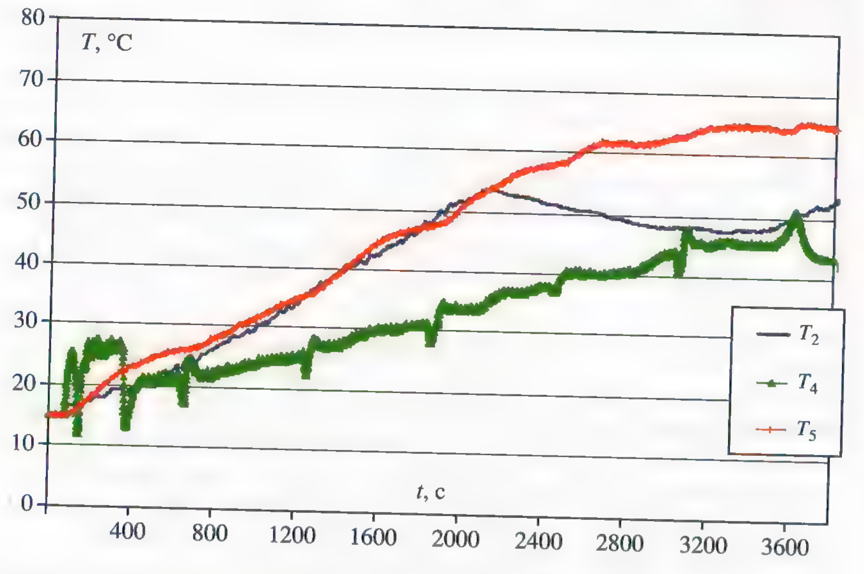



**Рис. 72.** Температура газового объема конденсатора $T_4$ и его нижней части корпуса $T_5$, а также температура бака охлаждающей воды $T_2$

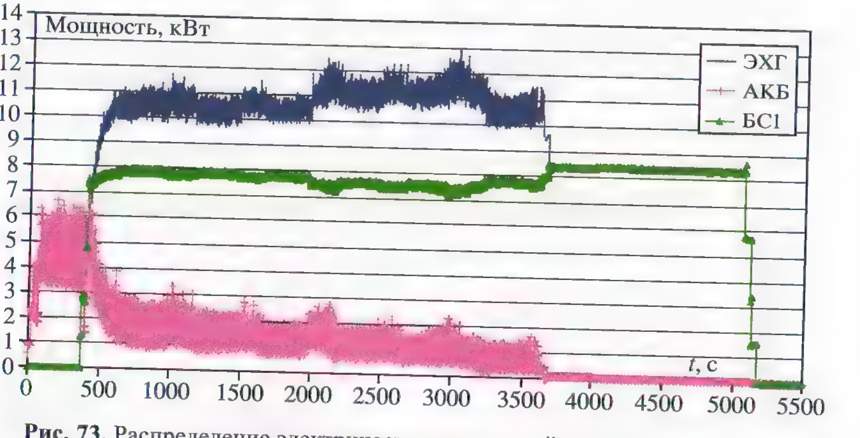



**Рис. 73.** Распределение электрических мощностей в ходе эксперимента



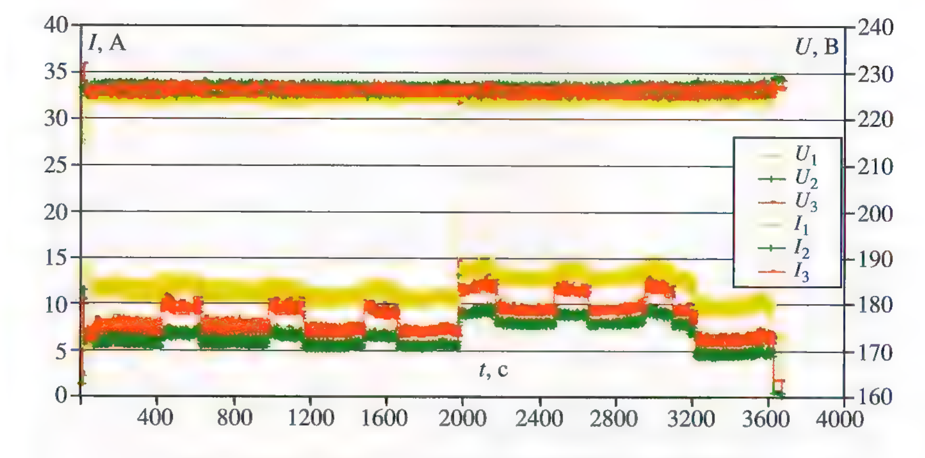



**Рис. 74.** Напряжения и токи фаз инвертора напряжения

блока напряжение на шкафе питания КЭУ-10 подавалось от блока АКБ через инвертор напряжения. АКБ была отключена от инвертора напряжения только в самом конце работы реакторного блока, после выключения дозировочного насоса. После останова реактора и переключения питания собственных нужд КЭУ-10 на промышленную сеть ЭХГ оставался нагруженным на 4 ступени БС1. Напряжения и токи переменных фаз инвертора напряжения во время работы реакторного блока показаны на рис. 74. Периодическое увеличение потребления электроэнергии связано с работой дозатора порошка и насоса дозирования воды, автоматические включения и выключения которых осуществлялись при достижении уровня в смесителе минимально и максимально допустимых значений соответственно. Из рис. 74 видно, что за время эксперимента смеситель, помимо приготовления первоначальной порции суспензии, заполнялся еще 6 раз. С 1960 по 3200 секунду увеличение потребления шкафа питания КЭУ-10 было связано с работой калориферного устройства.

В ходе испытания блок АКБ разрядился на 1,5 кВт · ч, а БС1 потребил 10,5 кВт · ч электроэнергии. В соответствии с архивными данными ЭХГ батарея ВВТЭ выработала 13,6 кВт · ч (49 МДж) электроэнергии при 38,6% КПД преобразования химической энергии водорода. Следовательно, собственные нужды установки КЭУ-10 суммарно с потерями на коммутациях в постоянном токе составили 1,5 кВт · ч + 13,6 кВт · ч – 10,5 кВт · ч =

$$= 4{,}6 \text{ кВт} \cdot \text{ч, а ЭХГ потребил } \frac{49 \text{ МДж}/0{,}386}{142 \text{ МДж/кг}} = 0{,}893 \text{ кг } (10 \text{ нм}^3)$$

водорода, где 142 МДж/кг – высшая теплота сгорания водорода.

10. Школьников Е.И. и др.

Таблица 10

**Результаты испытания КЭУ-10. Время работы реакторного блока в режиме закачки суспензии в реактор – 1 час**

| Параметр | Единица измерения | Значение |
|---|---|---|
| Среднее давление | МПа | 15 |
| Массовое отношение вода/алюминий в реакторе | – | 8 |
| Средняя температура | °С | 324 |
| Расход алюминия (всего) | кг | 9,6 |
| Полезный расход алюминия (загрузка в реактор) | кг | 9,34 |
| Производство гидроксида алюминия | кг | 19 |
| Потребление водорода в ЭХГ | нм$^3$ | 10 |
| Потребление электрической энергии на стадии предпусковых операций | кВт · ч | 2,7 |
| Разряд АБ | кВт · ч | 1,5 |
| Выработка электрической энергии в ЭХГ | кВт · ч | 13,6 |
| Потребление электрической энергии БС1 | кВт · ч | 10,5 |
| Потребление собственных нужд КЭУ-10 | кВт · ч | 4,6 |
| Выработка низкопотенциального (50 °С) тепла в ЭХГ | кВт · ч | 21,6 |
| Выработка тепловой энергии в РБ | кВт · ч | 25 |
| Электрический КПД | % | 12 |
| Коэффициент использования топлива (алюминия) | % | 72 |

В системе охлаждения ЭХГ при этом было получено 21,6 кВт · ч (78 МДж) низкопотенциального тепла (~50 °С). Мощность нагрева бака охлаждающей воды за счет тепла, вырабатываемого в теплообменном аппарате реакторного блока, составила 25 кВт.

Результаты представленного выше испытания сведены в табл. 10. После сушки твердых продуктов реакции масса их сухого остатка составила 19 кг. Продукт был передан на рентгенофазовый анализ, результат которого представлен на рис. 75. С помощью прибора Huber G670 Guinier camera было установлено, что в ходе испытания порошок алюминия полностью окислился с образованием гидроксида алюминия – бемита. Отсутствие в продуктах реакции следов неокисленного алюминия свидетельствует о правильно подобранных геометрических размерах реактора, рассчитанных в ходе теоретических исследований.



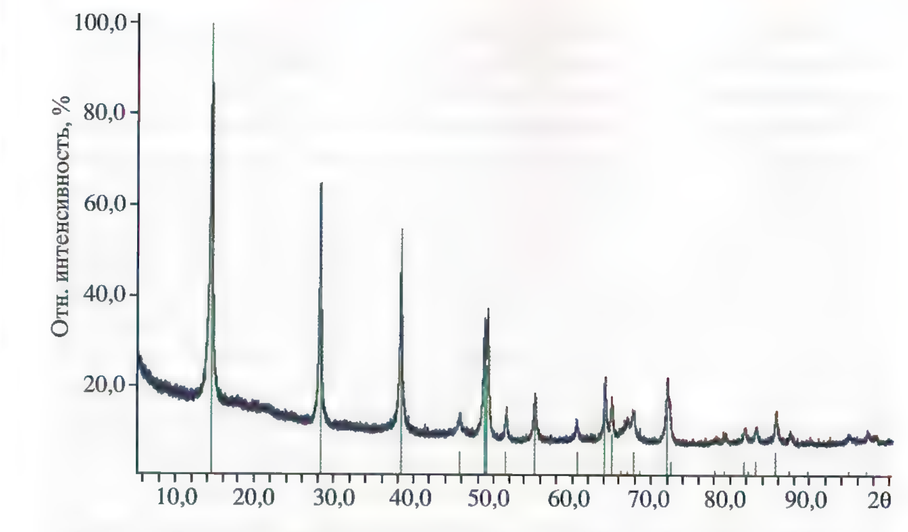



**Рис. 75.** Результат рентгенофазового анализа твердого продукта, полученного в ходе испытания КЭУ-10

Стоит отметить также, что 9,34 кг алюминия при полном окислении дают 11,6 нм$^3$ водорода, тогда как ЭХГ потребил всего 10 нм$^3$. Объясняется это тем, что часть образованного в реакторном блоке водорода в ходе первоначальной продувки конденсатора, а также в конце эксперимента из конденсатора и реактора были сброшены в атмосферу. Очевидно, что начальная и конечная продувки водорода при увеличении длительности работы реакторного блока должны будут иметь меньший вклад в относительные потери вторичного энергоносителя.

Аналогично затраты электроэнергии на стадии предпусковых операций и остаток неиспользованной суспензии в смесителе в конце эксперимента при увеличении продолжительности работы КЭУ-10 также будут вносить меньший вклад в общий массово-энергетический баланс. Поэтому количество электрической энергии, затраченной на нагрев реактора и приготовление первой порции суспензии в смесителе (2,7 кВт · ч), в расчетах электрического КПД и коэффициента использования топлива не учитывалось, а в знаменателе при вычислении данных параметров учитывалась теплотворная способность полезно израсходованного количества алюминия 9,34 кг · 8,3 кВт · ч/кг = 77,5 кВт · ч, где 8,3 кВт · ч/кг – теплота сгорания алюминия. В числителе электрического КПД – разница потребления электрической энергии БС1 и разряда АБ: 10,5 кВт · ч – 1,5 кВт · ч = 9 кВт · ч, а в числителе коэффициента использования топлива – сумма: 9 кВт · ч + 25 кВт · ч +

+ 21,6 кВт · ч = 55,6 кВт · ч. Таким образом, электрический КПД установки КЭУ-10 составил около 12%, а коэффициент использования топлива – 72%.

Несмотря на довольно большое количество технических недостатков КЭУ-10, таких как: не сглаженные токовые колебания, создаваемые дозировочным насосом, разнонагруженность фаз системы электроснабжения собственных нужд установки, несоответствие диапазона входного напряжения инвертора диапазону выходного напряжения ЭХГ и т.д., основной причиной относительно низкого электрического КПД является то, что тепловая энергия, вырабатываемая в реакторном блоке, соизмеримая с теплотворной способностью образующегося в том же реакторном блоке водорода, не используется для производства электрической энергии. Однако выходящий из реактора высокотемпературный и высоконапорный поток смеси пара и водорода является достаточно перспективным рабочим телом как для современных электрохимических систем, так и для традиционного теплосилового оборудования. В КЭУ-10 в электрическую энергию преобразуется только часть химической энергии водорода, а тепловая энергия, выделяющаяся в результате реакции ГТОА, лишь частично преобразуется в полезное тепло нагрева помещения.

Выбранный в КЭУ-10 способ когенерации энергии объясняется тем, что в масштабах нескольких десятков киловатт эффективное преобразование тепла реакции окисления алюминия в полезную электроэнергию не представляется возможным. Поэтому повышение электрического КПД в разы может быть осуществлено только при создании установки с увеличенными, как минимум, на порядок расходными характеристиками и введении в ее схему энергетического оборудования, утилизирующего высокотемпературный и высоконапорный поток смеси пара и водорода с целью производства электрической энергии.

На сегодняшний день экспериментальная установка КЭУ-10 использует промышленные микронные порошки алюминия, минимальная рыночная стоимость которых составляет около 3$/кг. Так как электрический КПД КЭУ-10 находится на уровне 12%, то с 1 кг алюминия в экспериментальной установке получается 1 кВт · ч полезной электрической энергии. Топливная составляющая стоимости генерируемой КЭУ-10 электроэнергии в таком случае составляет 3 $/кВт · ч без учета возврата продуктов окисления на регенерацию алюминия и 2,3 $/кВт · ч с учетом возврата продуктов окисления (при стоимости продуктов окисления 0,35 $/кг).



Основным путем улучшения энергетических показателей установок на основе реакторов ГТОА является разработка способа эффективного преобразования тепла, выделяющегося в реакторе в ходе реакции окисления алюминия, в полезную электрическую энергию. Уже сегодня подобного рода энергоустановки могут быть конкурентоспособными в сегменте децентрализованного электроснабжения, так как топливная составляющая в стоимости генерируемой этими установками экологически чистой электроэнергии сопоставима со стоимостью электроэнергии, вырабатываемой станциями на основе дорогих жидких углеводородов. Логическим завершением и необходимым условием коммерциализации результатов работ в этой области должна стать разработка когенерационной энергетической установки в контейнерном исполнении с удобным для эксплуатации интерфейсом.

## 5.2. Создание энерготехнологического комплекса

Результаты, полученные на стадии разработки и исследования установки КЭУ-10, легли в основу создания опытного образца энерготехнологического комплекса ЭТК-100. Число 100 в обозначении “ЭТК-100” означает также проектную производительность установки по водороду – 100 нм$^3$/ч. Основным отличием, помимо масштабов, является то, что ЭТК-100 производит только тепловую энергию и ориентирована, главным образом, на производство товарных продуктов: компримированного водорода и высококачественного гидроксида алюминия, являющегося самостоятельным высоколиквидным продуктом в различных отраслях промышленности.

Опытный образец установки ЭТК-100, созданный в ОИВТ на основе реактора ГТОА, предназначен для экспериментального подтверждения технической возможности и экономической целесообразности использования алюминия для экологически чистого производства указанных продуктов.

*ЭТК-100 был спроектирован для производства:*

– водорода с производительностью до 100 нм$^3$/ч;

– бемита (метагидроксида алюминия, или $\gamma$ = AlOOH) с производительностью до 160 кг/ч;

– полезной тепловой мощности до 200 кВт.

Расход порошка алюминия типа АСД-4, АСД-6 составляет не более 86 кг/ч. Причем качество водорода должно обеспечивать возможность использования его как топлива в электрохимических генераторах (ЭХГ), в газотурбинных установках и в других генераторах электроэнергии.

*Высокие потребительские качества ЭТК-100, такие как:*

экологическая безопасность исходных и конечных продуктов;

практически полная безотходность производства;

относительно небольшие габариты и модульность установки;

возможность получения водорода с давлением свыше 100 атм;

небольшое энергопотребление (и даже возможность автономности за счет самообеспечения энергией, получаемой от водорода или тепла);

возможность регулирования производительности в широком диапазоне без накопления большого (опасного для хранения) количества водорода, – позволяют говорить о преимуществе ЭТК-100 перед традиционными способами производства водорода (конверсией газообразных или жидких углеводородов, газификацией угля, переработкой биомассы, электролизом воды и др.) в таких областях применения, как создание инфраструктуры водородных заправок гибридных автомобилей (в качестве инфраструктурной единицы), для автономной электроэнергетики, а также для малых производств, использующих газообразный водород.

Проведенные в последнее время маркетинговые исследования областей применения бемита привели к выводу, что основным продуктом комплекса ЭТК-100 может являться также и бемит (при условии повышения его чистоты), в частности, в качестве исходного высококачественного сырья для производства светодиодов и других высокотехнологических производств.




**Рис. 76.** Структурная схема ЭТК-100



Реализуемая в ЭТК-100 технологическая схема позволяет утилизировать для общехозяйственных нужд выделяемое в процессе ГТОА тепло, повышая при этом общую эффективность комплекса.

Структурная схема ЭТК-100 имеет следующий состав (рис. 76): Модуль 1, Модуль 2, вспомогательное оборудование, автоматизированная система контроля и управления (АСКУ), система электроснабжения (СЭС).

***Назначение основных систем и узлов ЭТК-100***

1. Система подготовки воды служит для очистки воды от нежелательных примесей солеобразующих металлов.

2. Система приготовления и подачи водно-алюминиевой суспензии в реакторный блок служит для приготовления и подачи водно-алюминиевой суспензии в различных соотношениях и с регулируемым расходом.

3. Система подачи сжатого воздуха предназначена для компримирования и подачи воздуха к пневмооборудованию ЭТК-100.

4. Реакторный блок ответствен за проведение реакции ГТОА при давлении 15–20 МПа и температуре до 350 °С с целью получения водорода, тепла и бемита.

5. Система охлаждения и осушки водорода служит для проведения последовательных технологических операций с пароводородной смесью, цель которых – отделение паров воды от водорода и подача последнего в узел накопления водорода под давлением 100–120 атм (10–12 МПа) без использования газовых систем компримирования.

6. Система приема и вывода бемита – это система для приема суспензии бемита, частичного его охлаждения и дальнейшей его транспортировки в накопительную емкость (отстойник).

7. Система утилизации водорода и тепла служит для использования получаемого кондиционного водорода в различных устройствах и системах, преобразующих водород как в электроэнергию, так и в тепло.

8. Автоматизированная система контроля и управления (АСКУ) предназначена для выполнения информационных, управляющих и сервисных функций в процессе работы ЭТК-100.

9. Система электроснабжения служит для организации электропитания технологического оборудования ЭТК-100. Она предусматривает использование в качестве основного источника питания – блок ТЭ, работающий на водороде, производимом установкой ЭТК-100.

Контроль
Управление
Данные
Автоматизированная система контроля и управления (АСКУ)
Система электроснабжения
БТЭ
Внешняя сеть
Питание потребителей ЭТК-100
Вода
Алюминий
Бемит
Пароводородная смесь
Водород
Воздух
К внешним потребителям водорода
Система утилизации водорода
$H_2$
В систему пневмоприводов
воздух
Система подачи сжатого воздуха
Система охлаждения и осушки водорода
К системе утилизации тепла
Бемит на расфасовку
Система приема и вывода бемита
Вода
Система подготовки воды
Порошок Al
Система приготовления и подачи суспензии
Реакторный блок



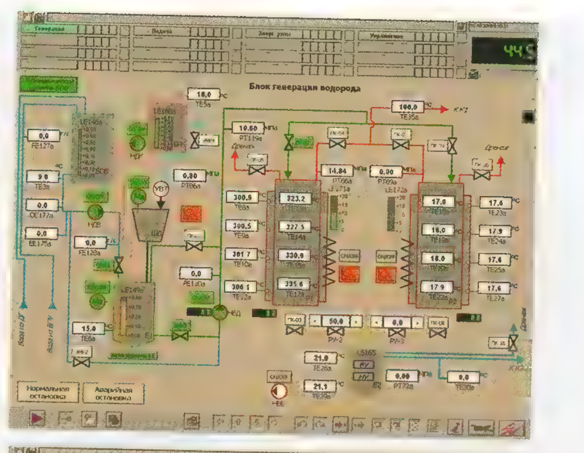


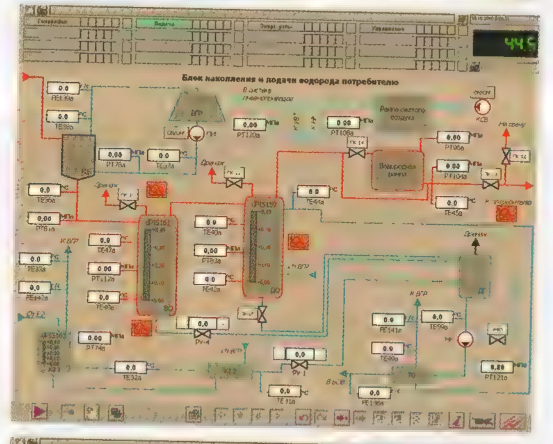


**Рис. 78.** Технологические модули ЭТК-100 (*а*) и общий вид опытной установки ЭТК-100 (*б*)

←

**Рис. 77.** Технологическая принципиальная схема ЭТК-100





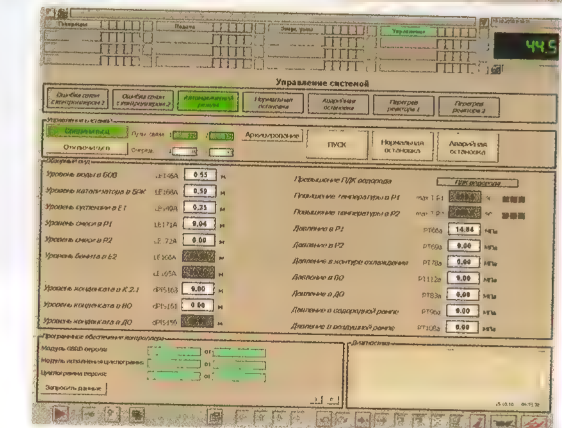



**Рис. 79.** Видеокадры в пультовой в процессе работы ЭТК-100



Технологическая последовательность расположения данных систем представлена на рис. 77.

Внешний вид Модуля 1 и Модуля 2 показан на рис. 78, *а*, внешний вид всей установки ЭТК-100 – на рис. 78, *б*. Видеокадры с компьютеров в пультовой комнате в процессе работы установки ЭТК-100 см. на рис. 79.

***Режимы работы ЭТК-100***

ЭТК-100 предусматривает работу в двух технологических режимах: периодическом и непрерывном. При периодическом режиме два реактора используются поочередно с периодами переключения в несколько минут. При непрерывном режиме установка может работать постоянно в течение всего проводимого рабочего цикла с использованием одного реактора (другой в это время в резерве) или с использованием двух реакторов одновременно.

Во всех случаях управление ЭТК-100 осуществляется с использованием АСКУ при минимальном вмешательстве оператора в ход процесса. Проведение операций ручного или дистанционного управления, как правило, предусматривается только при проведении пуско-наладочных работ и регламентных работ по техническому обслуживанию ЭТК-100.

1. **Периодический (циклический) режим** работы осуществляется согласно структурной схеме, приведенной на рис. 80.

Перед началом основной работы ЭТК-100 необходимо подготовить водно-алюминиевую суспензию. Для этой цели в смеситель подают раздельно алюминиевый порошок и воду с заданным соотношением (1 : 8). Смеситель работает непрерывно до момента полного останова технологического процесса. Одновременно с приготовлением начальной порции суспензии в реакторы Р1 и Р2 насосом высокого давления подают определенное количество воды. Это необходимо для того, чтобы в процессе нагрева реакторов Р1 и Р2 они вышли на заданный термодинамический предпусковой режим работы с параметрами $P = 10$ МПа и $T = 310$ °С. После разогрева реакторов насос высокого давления начинает подавать водно-алюминиевую суспензию в реактор Р1. В реакторе начинает протекать химическая реакция окисления алюминия. Она характеризуется возрастанием давления до 15–20 МПа и температуры до 320–350 °С. Далее реакция продолжается за счет саморазогрева суспензии теплом, выделяющимся вследствие экзотермичности данной реакции.

Образующаяся в процессе реакции пароводородная смесь при достижении установленного давления (15 МПа) из реактора Р1 поступает в систему охлаждения и осушки водорода, где происходит полное отделение парокапельной водной фазы от водородной

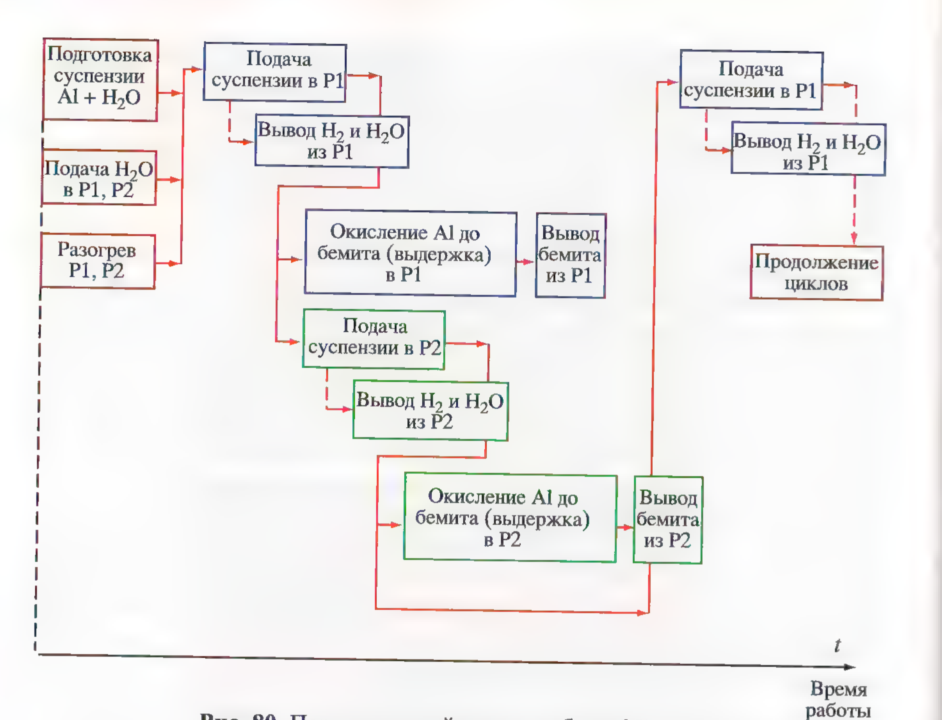



**Рис. 80.** Периодический режим работы ЭТК-100

газовой фазы. Затем, после охлаждения и осушки, водород подается в узел накопления водорода (водородная рампа) с влагосодержанием 0,93 г/нм$^3$ (температура точки росы –20 °С); давление в водородной рампе 10–12 МПа.

Бемит, образующийся в процессе реакции окисления алюминия, накапливается в реакторе Р1 и, по достижении определенного уровня и необходимой выдержки его в реакторе (не менее 60 с), выводится в емкость сбора бемита, где охлаждается за счет дросселирования и приобретает требуемую консистенцию.

После прекращения подачи водно-алюминиевой суспензии в реактор Р1 подача суспензии сразу же переключается на реактор Р2, где происходят аналогичные процессы, описанные выше.

Основой данного режима работы является настройка требуемой производительности насоса высокого давления, работающего непрерывно. Под производительность этого насоса автоматически подстраивается подача сырьевых компонентов (воды, алюминия) и производительность узлов вывода водорода и бемита.

Тепловая энергия, получаемая в технологическом процессе, в принципе может быть использована либо непосредственно для целей теплоснабжения различных потребителей, либо преобразована в электрическую энергию на утилизационном электроге-



нерирующем оборудовании. В случае опытного образца ЭТК-100 для моделирования процесса утилизации тепла была использована градирня.

2. **Непрерывный режим** работы осуществляется согласно структурной схеме, приведенной на рис. 81.

Работа в непрерывном режиме комплекса ЭТК-100 осуществляется следующим образом: подготавливается водно-алюминиевая суспензия, так же как и при работе в периодическом режиме, затем суспензия из смесителя подается насосом высокого давления непрерывно в оба реактора одновременно или в один из реакторов (Р1 или Р2).

Из реакторов образующаяся пароводородная смесь поступает в конденсатор и систему охлаждения и осушки водорода, где, так же как и в периодическом режиме, происходит отделение водорода от воды. Чистый водород поступает в узел накопления водорода, а отделенная вода возвращается в систему подготовки воды.

Уровни образовавшегося бемита в работающих реакторах Р1 и Р2 поддерживаются автоматически соответствующими регуляторами уровня. Бемит выводится в емкость сбора бемита и при помощи насоса выгрузки бемита транспортируется в отстойник бемита, где происходит окончательное максимально возможное отделение лишней воды от бемитной суспензии.

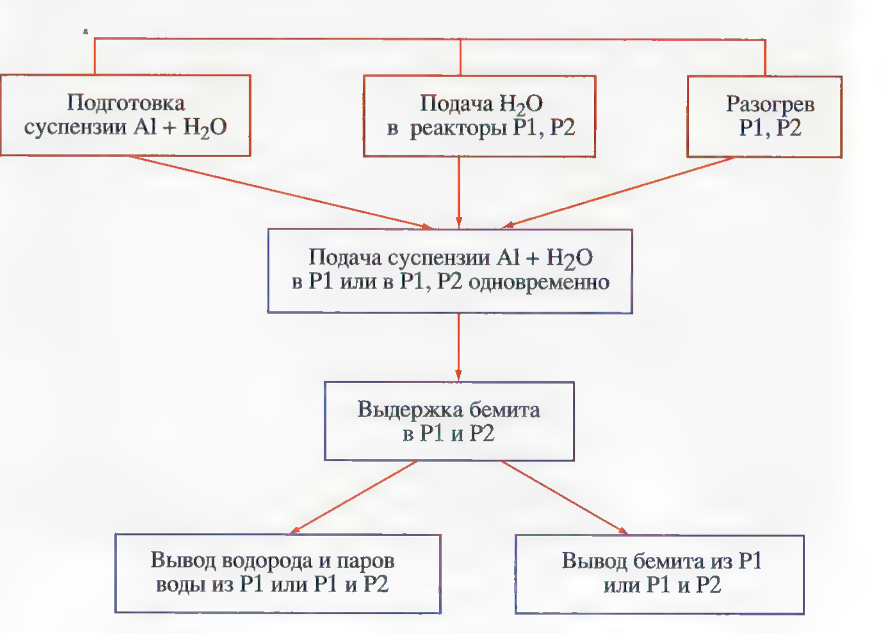



**Рис. 81.** Непрерывный режим работы ЭТК-100

Основой качественного проведения непрерывного режима является материально-энергетический баланс между подаваемыми и получаемыми продуктами каждого реактора в отдельности. Смещение в ту или иную сторону равновесия между подачей водно-алюминиевой суспензии и выводом продуктов – бемита и пароводорода – приведет либо к переполнению реактора, либо к его опустошению. И тот и другой случай негативно сказываются на кинетике химической реакции окисления алюминия водой при заданных термодинамических параметрах.

***Потребительские качества продукции***

1) *Водород*. Получаемый на установке водород имеет следующие основные качественные показатели:

– давление 6…12 МПа;

– температура точки росы (для 6 МПа) –20 °С;

– концентрация водяных паров при температуре 20 °С и давлении 101,3 кПа в баллонах под давлением не более 1 г/м$^3$;

– удельная плотность 0,09 кг/нм$^3$,

что соответствует требованиям ГОСТ 3022–80.

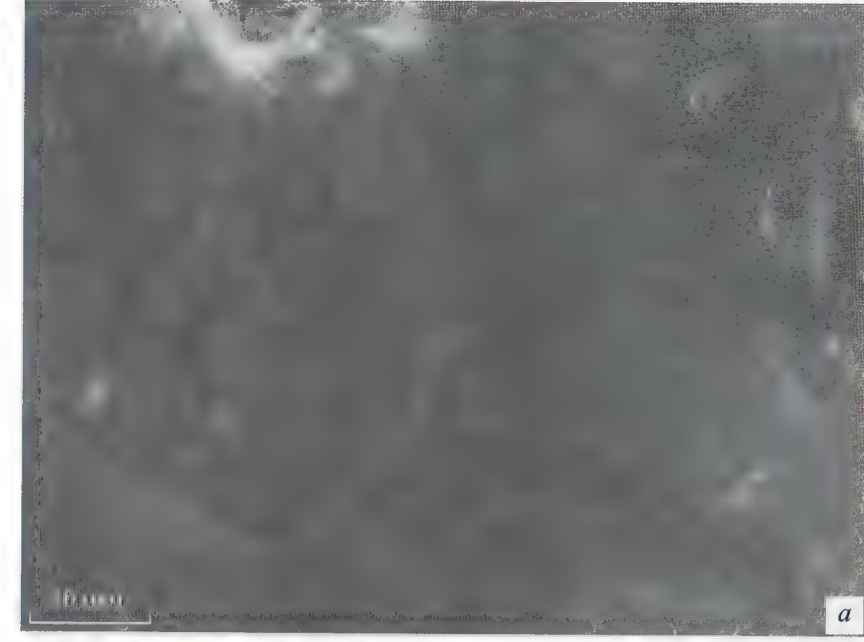
2) *Бемит*. Качественные показатели получаемого бемита при использовании порошков алюминия АСД-4, АСД-6 приведены в табл. 11.

Таблица 11

**Качественные показатели бемита**

| № п/п | Наименование показателя | Значение показателя |
|---|---|---|
| 1 | Внешний вид | Высокодисперсный порошок белого цвета |
| 2 | Структура кристалла | Бемит |
| 3 | Размер кристаллитов, Å, не более | 1000 |
| 4 | Массовая доля примесей (в пересчете на прокаленное вещество), мас. %, не более:<br>диоксид кремния ($SiO_2$)<br>оксид железа ($Fe_2O_3$)<br>оксид натрия ($Na_2O$) | <br><br>0,05<br>0,05<br>0,05 |
| 5 | Массовая доля воды, мас. %, не более | 1,5 |
| 6 | Удельная истинная плотность, г/см$^3$, не более | 3,06 |
| 7 | Удельная поверхность, м$^2$/г, в пределах | 10…400 |
| 8 | Удельная электрическая проводимость водного экстракта, мкСм/см, не более | 200 |
| 9 | Показатель pH водной суспензии, не более | 9,0 |





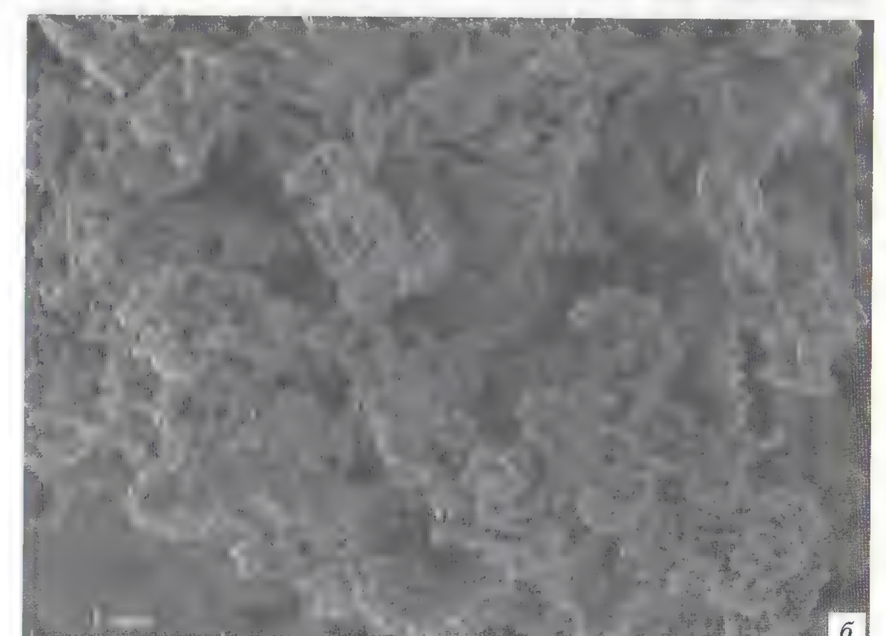




**Рис. 82.** Фотографии сканирующего электронного микроскопа продуктов окисления микронных порошков алюминия следующего увеличения: ×1700 (*а*); ×2700 (*б*); ×130 000 (*в*)

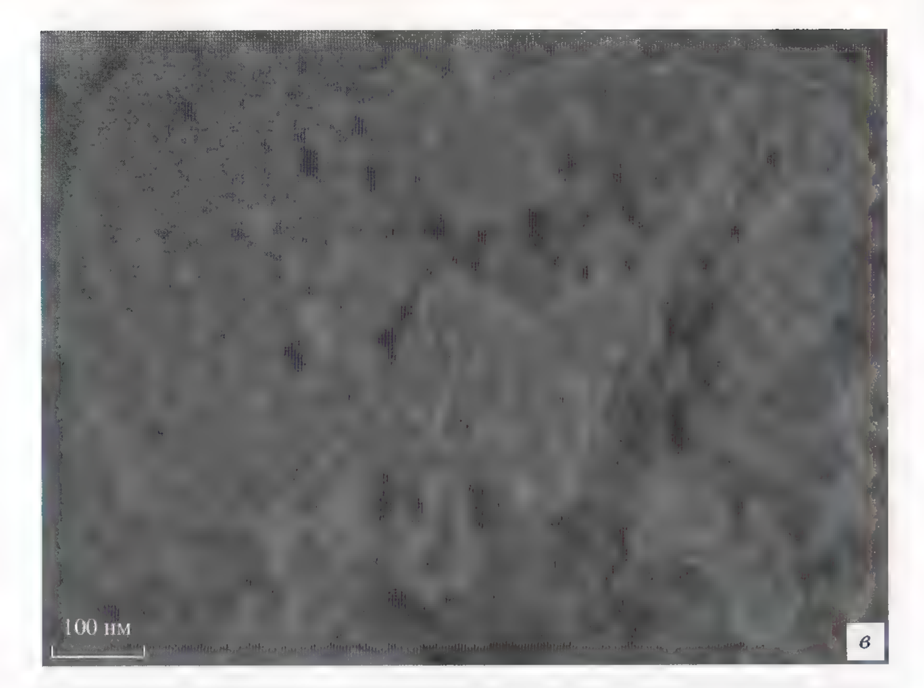



**Рис. 82** (окончание)

Образующиеся в результате ГТОА частицы бемита представляют собой агломераты размером 1–10 мкм, состоящие из частичек, размер которых составляет 10–200 нм (рис. 82). Высокая удельная поверхность и микропористая структура позволяют рассматривать твердые продукты ГТОА в качестве перспективных материалов для производства сорбентов и катализаторов.

В результате масс-спектрометрического анализа установлено, что суммарная концентрация примесей в твердом продукте ГТОА уменьшается по сравнению с исходным порошком алюминия. При этом химическая чистота синтезируемого бемита определяется, главным образом, химической чистотой исходного порошка алюминия.

Химическая чистота технического алюминия, получаемого в процессе промышленного электролиза, составляет 99,7–99,9%. Очистка первичного алюминия от примесей осуществляется в процессе трехслойного электролиза и позволяет повысить чистоту алюминия до 99,99%. При использовании алюминия такой чистоты в энерготехнологической установке на основе ГТОА возможно получение гидроксидов и оксидов алюминия с чистотой, превышающей 99,99%, удовлетворяющих требованиям производства лейкосапфиров [87].



***Меры безопасности на ЭТК-100***

1. При работе установки исключается образование взрывоопасных концентраций водорода внутри всех технологических аппаратов, так как доступ воздуха в эти аппараты исключен за счет соответствующей организации технологических потоков и наличия избыточного давления внутри оборудования.

2. Для подачи алюминиевого порошка используется вакуумное транспортировочное устройство, исключающее распыление порошка в воздухе и не имеющего в своем составе никакого электрооборудования.

3. Для защиты технологического оборудования от разрушения предусмотрены автоматические противоаварийные защиты.

4. Все сосуды, работающие под давлением, помимо автоматических противоаварийных защит оснащены механическими предохранительными клапанами, обеспечивающими аварийный сброс давления из этих сосудов.

5. Объемы технологических аппаратов с водородом ограничены размерами, при которых даже в случае гипотетической аварии, с одновременным разрушением корпусов всех аппаратов, концентрация водорода в воздухе помещения не достигнет нижнего концентрационного предела взрываемости (4% от свободного объема помещения).

6. Все оборудование выполнено в общепромышленном исполнении, в том числе и расположенное в технологическом Модуле 2, удалено от взрывоопасной зоны (Модуль 1) на расстояние не менее 5 м.

***Возможности для мелкосерийного производства***

Конструктивно все основное оборудование ЭТК-100 устанавливается и монтируется в составе двух основных модулей. Указанные модули могут быть в дальнейшем выполнены в мобильных (контейнерных) вариантах. Это обеспечит оперативную доставку ЭТК-100 к требуемым местам эксплуатации и несложный монтаж на месте.

Большая часть технологического оборудования закупается, а все нестандартное оборудование, спроектированное для ЭТК-100, не является сверхсложным в изготовлении. Конструкция рам позволяет обеспечить легкий доступ, монтаж и демонтаж оборудования, это дает возможность воспроизводить ЭТК-100 с минимальными затратами на подготовку производства.

# Заключение

Данная монография является обобщением ряда работ, проводимых в области алюмоэнергетики ОИВТ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНЭПХФ РАН на протяжении последних нескольких лет. В работе рассмотрены некоторые фундаментальные и прикладные аспекты процесса окисления алюминия водой для энерготехнологического применения с целью получения водорода, энергии и оксидов алюминия.

В зависимости от способа активации процесс окисления алюминия водой можно разделить на гидротермальное окисление, активируемое использованием относительно высокой температуры реакционной смеси, и низкотемпературное окисление (менее 100 °С), протекающее при атмосферном давлении с использованием различных физических и химических способов активации. Оба процесса окисления представляются весьма перспективными, поскольку при своей простоте и относительной безопасности реализации позволяют получать водород, тепло и твердые продукты окисления с заданным составом и структурой.

Основные усилия в области применения низкотемпературного процесса окисления алюминия водой были сосредоточены на создании генератора водорода для портативных источников тока. Разработанный способ активации алюминия, заключающийся в последовательном применении метода галламирования (взаимодействие алюминия со сплавами на основе галлия) и высокоэнергетического механического воздействия, позволил обеспечить практически полный выход и высокую скорость выделения водорода в обычных условиях при окислении алюминия. Содержание дорогостоящих компонентов галламы может быть снижено до 1–3% при условии осуществления реакции их окисления при повышенной температуре.

Разработка ряда активационных методик (малые добавки CaO, ультразвуковая активация, использование контролируемого температурного режима окисления – тепловые аккумуляторы) позволила полностью окислять серийно производимые отечественной промышленностью порошки с достаточной для практического применения скоростью. Изучение особенностей протекания процесса при использовании указанных методов активации показало, что, изменяя скорость окисления алюминия, можно управлять структурой образующихся гидроксидов алюминия. Это дает возможность повысить экономическую привлекательность использования процесса окисления при производстве товарного водорода благодаря одновременному производству гидроксидов алюминия, обладающих повышенными потребительскими свойствами. Дополнительным преимуществом ультразвуковой активации является принципиальная возможность получения высокочистых гидроксидов алюминия.

В результате проведенной работы удалось создать компактный алюмо-водный генератор водорода, работающий на основе активированного алюминия. Генератор водорода обеспечивает выделение водорода со скоростью, достаточной для питания портативного топливного элемента мощностью от 1 Вт и выше. Образующийся водород не содержит примесей, кроме паров воды, и полностью подходит для питания ВВТЭ ТПЭ. На базе генератора водорода и ВВТЭ ТПЭ разработан действующий макетный образец источника тока с высокими удельными мощностью и энергоемкостью.

С целью создания энергетических и энерготехнологических установок на основе ГТОА решены такие описанные в работе актуальные задачи, как разработка реактора ГТОА, отработка технологических аспектов его работы, а также разработка научно обоснованных технологий утилизации тепла продуктов реакции. На базе реактора ГТОА создан опытный образец энерготехнологического комплекса ЭТК-100 для экспериментального подтверждения технической возможности и экономической целесообразности использования алюминия с целью экологически чистого производства полезных видов энергии, водорода и твердых продуктов.

На основе проведенных исследований впервые в мире была создана экспериментальная когенерационная энергетическая установка КЭУ-10. Результатом испытаний КЭУ-10 стала организация непрерывного режима работы всего экспериментального комплекса в течение продолжительного промежутка времени. Управление установкой в ходе основной стадии проведения испытаний осуществлялось автоматически в соответствии с разработанным и запрограммированным алгоритмом. Номинальный

рабочий режим энергетической установки организован в автономных по отношению к внешнему электропитанию условиях.

В ходе экспериментального изучения кинетики окисления микронных порошков алюминия в среде влажного насыщенного пара была установлена возможность получения оксидов алюминия с высокой удельной поверхностью. Микропористая структура и нанометровый диапазон размеров частиц позволяют рассматривать твердые продукты ГТОА в качестве перспективных материалов для производства сорбентов и катализаторов. При использовании алюминия высокой чистоты в энерготехнологической установке на основе ГТОА возможно получение гидроксидов и оксидов алюминия с чистотой, превышающей 99,99%.

# Литература


1. *Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О., Пшеченков П.А.* Реакция алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром – перспективный источник водорода для нужд водородной энергетики // Изв. РАН. Энергетика. 2007. № 5. С. 125–139.

2. *Берш А.В., Жуков Н.Н., Иванов Ю.Л., Иконников В.К., Мазалов Ю.А., Рыжкин В.Ю., Трубачев О.А.* Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода: Патент РФ № 2223221. 2004.

3. *Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А., Глухов А.В., Трубачев О.А.* Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления: Патент РФ № 2278077. 2006.

4. *Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Щеглов Е.В., Берш А.В., Лисицын А.В., Судник Л.В.* Гидротермальный синтез нанокристаллического гидроксида алюминия и технологии его применения в различных областях // Нанотехника. 2008. № 4. С. 16–20.

5. *Лурье Б.А., Чернышев А.Е., Перова Н.Н., Светлов Б.С.* Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, № 6. С. 1453–1458.

6. *Soler L., Macanas J., Munoz M., Casado J.* Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell application // J.Power Source. 2007. N 169. P. 144–149.

7. *Терещук В.С.* Сплав на основе алюминия для генерирования водорода, способ его получения и газогенератор водорода: Патент РФ № 2253606. 2005.

8. *Hu H., Qiao M., Pei Y., Fan K., Li H., Zong B., Zhang X.* Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy // Appl. Catalysis A: General. 2003. N 252. P. 173–183.

9. *Jung C.R., Kundu A., Ku B., Gil J.H., Lee H.R., Jang J.H.* Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications // J. Power Source. 2008. N 175. P. 490–494.

10. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия. 1965. 1008 с.

11. *Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Колокольников В.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И.* Окисление алюминиевого порошка АСД-4 во-

дой. Возможности химической и физической активации процесса, получение наноразмерных продуктов окисления // Изв. РАН. Энергетика. 2010. № 2. С. 85–104.

12. *Lefevre G., Duc M., Fedoroff M.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 269. 274 p.

13. *Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Ларичева О.О.* Влияние УЗ поля на окисление водой Al порошков // Химическая физика. 2008. Т. 27, № 9. С. 95–98.

14. *Shaytura N.S., Laritchev M.N., Laritcheva O.O., Shkolnikov E.I.* Study of texture of hydroxides formed by aluminum oxidation with liquid water at various activation techniques // Current Appl. Phys. 2010. Vol. 10. S. 66–68.

15. *Ларичев М.Н., Шайтура Н.С., Колокольников В.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И., Артемов В.В.* Получение наноструктурных продуктов при окислении микронного порошка алюминия водой в ультразвуковом поле // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 289–293.

16. *Suslick K.S., Price G.J.* Applications of ultrasound to materials chemistry // Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. Vol. 29. P. 295–326.

17. *Козин Л.Ф., Сокольский Д.В., Сармурзина Р.Г., Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Никитин А.А., Курапов Г.Г., Позняк Э.Л.* Способ приготовления композиции: А.С. СССР № 945061. 1982.

18. *Smith I.E.* Hydrogen generation by means of the aluminum/water reaction // J. Hydronautics. 1972. Vol. 6, N 2. P. 106–109.

19. *Козин Л.Ф., Дергачева М.Б., Поле Г.П., Панова Н.Л.* Способ получения водорода: А.С. СССР № 728363. 1981.

20. *Bennett J.E., Pinnel M.R.* Reaction between mercury-wetted aluminium and liquid water // J. Mater. Sci. 1973. N 8. P. 189–1193.

21. *Bessone J.B.* The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media // Corrosion Sci. 2006. N 48. P. 4243–4256.

22. *Rice R.W., Sarode D.V.* Mercury-catalyzed dissolution of aluminum in nitric acid // Industrial and engineering chemistry research. 2001. Vol. 40. N 8. P. 1872–1878.

23. *Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А., Лавренов А.В., Бубнов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К.* Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 126–132.

24. *Козин Л.Ф., Сармурзина Р.Г.* Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54, № 10. С. 2176–2180.

25. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н.* Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, № 2. С. 161–169.

26. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе алюминия, галлия, таллия с водой // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, № 1. С. 9–15.



27. *Сармурзина Р.Г., Пресняков А.А., Сокольский Д.В., Мофа Н.Н., Аубакирова Р.К., Курапов Г.Г.* Связь структуры активированного алюминия с кинетикой выделения водорода при взаимодействии сплава с водой // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58, № 4. С. 975–976.

28. *Сокольский Д.В., Козин Л.Ф., Бармин В.П., Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Сармурзина Р.Г., Оспанов Е.* Сплав на основе алюминия для получения водорода: А.С. СССР № 535364 от 15.11.1976.

29. *Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B.* Activation of aluminum metal and its reaction with water // J. Alloy and Compounds., 2005. Vol. 397. P. 58–62.

30. *Колбенев И.Л., Волынец Н.Ф., Сармурзина Р.Г., Диков В.В., Савченко Е.А.* Исследование кинетики выделения водорода при взаимодействии порошков некоторых алюминиевых сплавов с водой // Пробл. машиностроения. 1988. Т. 29. С. 61–65.

31. *Тренихин М.В., Бубнов А.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дуплякин В.К.* Проникновение компонентов индий-галлиевого сплава в алюминий // Журн. физ. хим. 2006. Т. 80, № 7. С. 1262–1267.

32. *Козлова О.В., Родин А.О.* Кинетика проникновения жидкого галлия по границам зерен чистого алюминия и сплавов системы алюминий-галлий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 6. С. 42–46.

33. *Hugo R.C., Hoagland R.G.* The kinetics of gallium penetration into aluminum grain boundaries – in situ TEM observation and atomistic models // Acta mater. 2007. N 48. P. 1949–1957.

34. *Ludwig W., Pereiro-Lopez E., Bellet D.* In situ investigation of liquid Ga penetration in Al bicrystal grain boundaries: grain boundary wetting or liquid metal embrittlement? // Acta mater. 2005. N 53. P. 151–162.

35. *Лариков Л.Н., Максименко Е.А., Франчук В.И.* Структурные изменения в алюминии и его сплавах при охрупчивании жидким галлием // Металлофизика. 1990. Т. 12, № 1. С. 115–117.

36. *Сармурзина Р.Г., Пресняков А.А., Морозова О.И., Мофа Н.Н.* Структура и свойства активированного алюминия // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 66, № 3. С. 504–508.

37. *Бутягин П.Ю.* Проблемы и перспективы развития механохимии // Усп. химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031–1043.

38. *Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu.* Mechanochemically activated aluminium: preparation, structure, and chemical properties // J. Mater. Sci. 2004. N 39. P. 5175–5179.

39. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Леонов А.В., Бутягин П.Ю.* Механическая активация алюминия. 1. Совместное измельчение алюминия и графита // Коллоидный журн. 2004. Т. 66, № 6. С. 811–818.

40. *Wu N.Q., Wu J.M., Wang G.-X., Li Z.Z.* Amorphization in the Al-C system by mechanical alloying // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 260, N 1–2. P. 121–126.

41. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю.* Механическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // Коллоидный журн. 2005. Т. 67, № 5. С. 694–701.

42. *Fan M.-Q., Xu F., Sun L.-X.* Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water // Intern. J. Hydrogen Energy. 2007. N 32. P. 2809–2815.

43. *Fan M.-Q., Xu F., Sun L.-X., Zhao J.-N., Jiang T., Li W.-X.* Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation // J. Alloy and Comp. 2008. N 460. P. 125–129.

44. *Ilyukhina A.V., Kravchenko O.V., Bulychev B.M., Shkolnikov E.I.* Mechanochemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 1905–1910.

45. *Parmuzina A.V. (Ilyukhina A.V.), Kravchenko O.V.* Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // Intern. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33, N 12. P. 3073–3076.

46. *Пармузина А.В. (Илюхина А.В.), Кравченко О.В., Булычев Б.М., Школьников Е.И., Бурлакова А.Г.* Исследование реакции окисления активированного алюминия водой – метод получения водорода // Изв. РАН. Сер. Химия. 2009. № 3. С. 483–488.

47. *Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Шейндлин А.Е.* и др. Алюмоводородная энергетика / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: ОИВТ РАН, 2007. 278 с.

48. *Sedoi V.S., Valevich V.V.* Obtaining of ultra-fine metal powders by the method of ex-ploding wires in the low-pressure nitrogen // Let. J. Tech. Phys. 1999. Vol. 25, N 14. P. 81–84.

49. *Sedoi V.S., Valevich V.V., Gerasimova N.N.* Synthesis of ultra-fine powders by elec-trical explosion in low pressure gases // Phys. and Chem. Mater. Treatment. 1999. N 4. P. 92–95.

50. *Gen M.Ya., Miller A.V.* A technique for generation of aerosols: Patent USSR N814432 // Inventions Bulletin. 1981. 23.03.81. 25 p.

51. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д.* Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Усп. физ. наук. 1972. Т. 108, № 1. 3 с.

52. *Шайтура Н.С., Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И.* Синергетический эффект применения различных способов активации процесса окисления дисперсного алюминия водой // Сб. тр. пятого Междунар. симпоз.: Прикладная синергетика в нанотехнологиях. Москва. 2008. С. 311–315.

53. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* и др. Способ анализа пористой структуры // Патент РФ № 2141642. Приоритет 17.04.98. Рег. 20.11.2000 г.

54. *Янилкин И.В., Школьников Е.И., Клямкин С.Н., Власкин М.С., Янушко С.А., Тарасова С.А., Булычев Б.М., Шейндлин А.Е.* Комбинированная система питания топливных элементов на основе алюмоводного генератора и металлогидридного накопителя водорода // Изв. РАН. Энергетика. 2010. № 1. С. 85–95.



55. *Школьников Е.И., Власкин М.С., Илюхин А.С., Тарасенко А.Б.* Особенности работы свободно дышащего топливного элемента с твердым полимерным электролитом в условиях ограниченного объема // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 4. С. 178–191.

56. *Школьников Е.И., Власкин М.С., Илюхин А.С., Тарасенко А.Б., Жук А.З.* Источник питания мощностью 2 Вт на основе водородно-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом // Изв. РАН. Энергетика. 2008. Т. 4. С. 76–85.

57. *Shkolnikov E.I., Vlaskin M.S., Iljukhin A.S., Zhuk A.Z., Sheindlin A.E.* 2 W Power source based on air-hydrogen PEM FCs and water-aluminum hydrogen micro-generator // J. Power Source. 2008. Vol. 185. N 2. P. 967–972.

58. *Шейндлин А.Е., Школьников Е.И., Пармузина А.В. (Илюхина А.В.), Тарасова С.А., Янушко С.А., Григоренко А.В.* Микрогенераторы водорода на основе окисления алюминия водой для портативных источников тока // Изв. РАН. Энергетика. 2008. № 3. С. 28–35.

59. *Школьников Е.И., Янушко С.А., Тарасова С.А., Пармузина А.В. (Илюхина А.В.), Илюхин А.С., Шейндлин А.Е.* Исследование работы алюмо-водного микрогенератора водорода для компактных источников питания // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8, № 2. С. 86–91.

60. *Школьников Е.И., Пармузина А.В., Григоренко А.В., Янушко С.А., Тарасова С.А.* Генератор водорода для автономного источника питания топливных элементов: Патент № 69681. 2008.

61. *Школьников Е.И., Булычев Б.М., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Григоренко А.В., Янушко С.А., Тарасова С.А.* Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах: Патент РФ № 72360. 2008.

62. *Школьников Е.И., Янилкин И.В., Булычев Б.М., Клямкин С.Н., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Власкин М.С.* Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах: Патент РФ № 87573. 2009.

63. *Sandrock G.* A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloy and Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.

64. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Ятрысь В.А.* Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. L, № 6. С. 34–48.

65. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П.* О возможности выделения и аккумулирования водорода высокой чистоты с помощью гидридообразующих интерметаллических соединений // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 1. С. 21–26.

66. *Тарасов Б.П., Шилкин С.П.* Влияние $O_2$, CO и $SO_2$ на водородосорбционные свойства интерметаллических соединений $LaNi_5$ и $CeCo_3$ // Журн. неорганич. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 736–742.

67. *Sandrock G.D., Goodell P.D.* Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen overview and engineering considerations // J. Less-Com. Met. 1984. Vol. 104. P. 159–173.

68. *Geng M., Han J., O'Norhwood D.* Decay in the hydrogen storage capacity of a $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ alloy powder with exposure to air and with hydriding-dehydriding cycles // Intern. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22, N 5. P. 531–535.

69. *Клямкин С.Н., Захаркина Н.С., Морозкин А.В* и др. Система $Ce_{0,8}La_{0,2}Ni_{5-x}Co_x$-$H_2$: Влияние замещения на гистерезис и структуру гидридных фаз // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45, № 1. С.115–119.

70. Сайт в Интернете: hydpark.ca.sandia.gov/MaterialsFrame.html

71. *Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.* Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // Renewab. and Sustain. Energy Rev. 2011.

72. *Школьников Е.И., Берш А.В., Лисицин А.В., Жук А.З., Шейндлин А.Е.* Энерготехнологическая установка для получения бемита и водорода: Патент РФ № 114946. 2012.

73. *Власкин М.С.* Реактор гидротермального окисления алюминия непрерывного действия и энергетическая установка на его основе. Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2011.

74. *Рыжкин В.Ю.* Технология и аппаратурное оформление получения водорода гидротермальным окислением алюминия для энергетических установок. Дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2010.

75. *Сердюк Г.Г., Свистун Л.И.* Технология порошковой металлургии. Ч. 1. Порошки: Учеб. пособие. Краснодар: Изд.: ГОУВПО, 2005.

76. *Варшавский И.Л.* Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев: Наук. думка, 1980.

77. *Берлин А.А., Прут Э.В.* Химические реакторы // Соросовский образоват. журн. 2000.

78. *Laubengayer A.W., Weisz R.S.* A hydrothermal study of equilibria in the system alumina–water // J. Amer. Chem. Soc. 1943.

79. *Kennedy G.C.* Phase relations in the system of $Al_2O_3$-$H_2O$ at high temperatures and pressures // Amer. J. Sci. 1959.

80. *Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Власкин М.С., Мазалов Ю.А., Школьников Е.И.* Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия для энергетических установок // Теплофизика высоких температур. 2010.

81. *Мазалов Ю.А., Берш А.В., Лисицын А.В., Сороковиков А.И., Шепелева Н.К.* Перспективы создания энергетических установок на основе алюмоводородных технологий // Техника в сельском хозяйстве. 2007.

82. *Belov G., Iorish V., Yungman V.* Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows // High Temperature. 2000.

83. IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam // Inernational Association for the Properties of Water and Steam. Thermophysical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, Colorado 80305, USA.

84. *Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Lisicyn A.V., Bersh A.V., Zhuk A.Z.* Computational and experimental investigation on thermodynamics of the



reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010.

85. *Власкин М.С., Школьников Е.И., Лисицын А.В., Берш А.В.* Термодинамический расчет параметров реактора окисления алюминия во влажном насыщенном паре // Теплоэнергетика. 2010.

86. *Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V.* Oxidation kinetics of micron-sized aluminum powder in high-temperature boiling water // Intern.J. Hydrogen Energy. 2011.

87. *Шабалин Д.Г.* Структурные превращения гидроксида алюминия при гидротермальной, термопаровой и термической обработке. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2008.

# Содержание

Научное издание

**Школьников** Евгений Иосифович
**Жук** Андрей Зиновьевич
**Булычев** Борис Михайлович
**Ларичев** Михаил Николаевич
**Илюхина** Анастасия Владимировна
**Враскин** Михаил Сергеевич

# ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

*Утверждено к печати*
*Ученым советом*
*Объединенного института*
*высоких температур РАН*

Зав. редакцией *Г.И. Чертова*
Редактор *Л.С. Аюпова*
Художник *В.Ю. Яковлев*
Художественный редактор *Ю.И. Духовская*
Технический редактор *Т.А. Резникова*
Корректоры *А.Б. Васильев, Р.В. Молоканова*

Подписано к печати 25.07.2012
Формат 60 × 90 $^1/_{16}$. Гарнитура Таймс
Печать офсетная
Усл.печ.л. 11,0. Усл. кр.-отт. 44,0. Уч.-изд.л. 11,3
Тип. зак.1285

Издательство "Наука"
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: secret@naukaran.ru
www.naukaran.ru

ППП "Типография "Наука"
121099, Москва, Шубинский пер., 6